Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Über die festen Polyjodide der Alkalien.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

Anna Hamburger

aus Breslau

Sonnabend, den 12. Mai 1906, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

Vortrag:

Über die Bedeutung der physikalischen Chemie für die organische Chemie

und

Promotion.

UNIVERSITÄTS BIBL.

Breslau 1906.

Druck von Grass, Barth u. Comp. (W. Friedrich).

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Meinem lieben Vater.

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1904 bis Januar 1906 in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau ausgeführt.

Dem Direktor dieses Instituts

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**

erlaube ich mir hiermit für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich

Herrn Prof. Dr. **R. Abegg,**

dem ich für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben, sowie für mannigfache wissenschaftliche Förderung und sein mir persönlich bewiesenes Wohlwollen dauernd zu aufrichtigem herzlichem Danke verpflichtet bin.

Die Tatsache, daß Jod in Wasser sehr wenig löslich ist, in den wässrigen Lösungen seiner Metallsalze aber seine Löslichkeit außerordentlich stark erhöht wird, hat schon früh die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt. Man war sich jedoch lange Zeit nicht einig darüber, ob es sich hier um eine rein physikalische Lösung in dem durch Zusatz des Metallsalzes veränderten Lösungsmittel handelt oder um eine chemische Verbindung des Jods mit dem Jodmetall zu Polyjodid.

Als Argument für die erste Behauptung führt Baudrimont[1]) an, daß durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff einer jodhaltigen Jodkaliumlösung alles Jod entzogen werden kann und Dossios und Weith[2]) werden zu derselben Ansicht geführt durch die Beobachtung, daß schon beim Leiten eines Luftstromes durch eine solche Lösung derselben alles Jod entzogen wird, Piffert hingegen glaubt, daß die Bildung von Polyjodiden vorliege.

Jörgensen[3]) hält die Frage für unentschieden und schwierig zu erweisen; die eben zitierten Ansichten scheinen ihm „keine beweisende Kraft“ zu haben, jedoch sucht er durch Versuche darzutun, daß in alkoholischer Jodkaliumlösung sich ein Polyjodid bildet, da eine solche wenig Jod an Schwefelkohlenstoff abgibt.

---

1) Compt. rend. **51**, 527.
2) Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 379.
3) Journ. f. pract. Chem. N. F. **2**, 348.

Wir sind jetzt imstande, durch physikalische Methoden diese „schwierige“ Frage zu entscheiden, und dies ist auch längst geschehen. Es haben Le Blanc und Noyes[1]) aus Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung wässriger Jodkaliumlösungen vor und nach Zusatz von Jod, wodurch sich der Gefrierpunkt nicht merklich änderte, sondern eher etwas erhöht wurde, geschlossen, daß, da die Anzahl der erniedrigend wirkenden Moleküle in der Lösung sich durch Jodzusatz nicht merklich ändert, sondern sogar eher abnimmt, alles Jod chemisch als Polyjodid gebunden sein muß. Welches Polyjodid nun vorliege, und ob sich überhaupt nur ein einziges oder verschiedene gebildet hatten, war auf diesem Wege nicht zu entscheiden. Leitfähigkeitsbestimmungen derselben Forscher von Jodkaliumlösungen vor und nach Jodzusatz führten zu denselben Folgerungen; sie fanden nämlich eine Leitfähigkeitserniedrigung durch Jodzusatz. Nun ist aber die molekulare Leitfähigkeit:

$$\lambda = \alpha\,(u + v),$$

wo α der Dissoziationsgrad und u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion sind. Es kann also λ kleiner werden durch Verkleinerung von α; das würde darauf hindeuten, daß das Polyjodid schwächer dissoziiert ist; oder durch Verkleinerung von v d. h. dadurch, daß das Anion des Polyjodids langsamer wandert.

Nun hat Osaka[2]) einerseits bei erneuten Gefrierpunktmessungen gefunden, daß die Gefrierpunkterhöhung durch Jodzusatz deutlich ausgeprägt ist und mit steigendem Jodzusatz wächst, was klar auf Bildung einer schwächer dissoziierten Verbindung hinweist. Ferner haben Burgeß und Chapman[3]) die Überführungszahl des Anions in Jod-

[1]) Ztschr. f. physik. Chem, **6**, 401.
[2]) Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 743.
[3]) J. Chem. Soc. **85**, 1305 (1904).

kaliumlösungen vor und nach Jodzusatz gemessen und in beiden Fällen gleiche Wanderungsgeschwindigkeit festgestellt.

Es kann also als erwiesen gelten, daß verdünnte Jodkaliumlösungen, auf die diese Untersuchungen sich sämtlich beziehen, Jod unter Bildung von Polyjodiden lösen, die weniger dissoziiert sind als Jodkalium. Jakowkin[1]) hat dann für solche verdünnte Lösungen durch Verteilungsversuche unter der Annahme, daß nur KJ_3 sich gebildet hat, eine gute Konstante für die thermolytische Dissoziation von KJ_3 berechnen können, so daß man annehmen muß, daß diese verdünnten Lösungen im wesentlichen KJ_3 enthalten, das schwächer ionisiert ist als KJ und dessen Anion J'_3 ebenso schnell wandert wie J'.

Dawson[2]) hat die Jakowkinsche Annahme zu bestätigen versucht, indem er die elektrolytische Dissoziation in die Jakowkinsche Formel hineinbrachte, aber die Dissoziationsgrade von KJ und KJ_3 einander gleichsetzte, wozu er sich durch die Resultate von Le Blanc und Noyes berechtigt glaubte. Osaka[3]) weist nun darauf hin, daß die Jakowkinsche Konstante auch erhalten bleibt, wenn man die beiden Konstanten der elektrolytischen Dissoziation einander proportional setzt, da in der Dawsonschen Formel nur ihr Quotient auftritt. Die in konzentrierteren Jodlösungen auftretende Verminderung der Konstanten ist nach Jakowkin nur durch die Bildung höherer Polyjodide zu erklären, und er weist mit Recht am Schluß seiner Arbeit darauf hin, daß, wenn höhere Polyjodide in konzentrierteren Lösungen auftreten, dieselben nach dem Massenwirkungsgesetz auch

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 36.
[2]) Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 401.
[3]) Ztschr. f. physik. Chem. **38**, 743.

in schwachen Lösungen, wenn auch in geringem Maße vorhanden sein müssen, da ihre Dissoziationsprodukte KJ_3 und J_2 darin enthalten sind. Julius Meyer[1]) hat in ähnlicher Weise für die alkalischen Erden durch Gefrierpunktsbestimmungen bewiesen, daß auch hier Polyjodide in der Lösung anzunehmen sind, die schwächer elektrolytisch dissoziiert sind als das Monojodid. Um sich auch über die Existenz fester Polyjodide zu orientieren, schmilzt er J und CaJ in molekularen Verhältnissen zusammen und schließt aus der Tensionsverringerung des Jods, auf das Vorhandensein der festen Verbindungen. Die qualitative Tatsache der Erniedrigung der Tension enthält aber wohl keinen bindenden Beweis dafür, daß ein chemisches Individuum vorliegen muß.

Dawson und Gawler[2]) machten bei der Untersuchung der Verteilung von Jod zwischen einer wässrigen Jodkaliumlösung und Nitrobenzol, in dem KJ nicht löslich ist, die merkwürdige Beobachtung, daß der Jodgehalt der wässrigen Lösung durch Jodzusatz zuerst zu und dann abnimmt, die jodhaltige Nitrobenzollösung also Jodkalium löst und dadurch die Lösungsfähigkeit der wässrigen Lösung für Jod vermindert, und das geht soweit, bis fast das ganze KJ in die Nitrobenzolschicht gezogen worden ist. Man kann diese Tatsache vielleicht richtiger so deuten, daß sich im Wasser Polyjodide bilden, die im Nitrobenzol bedeutend löslicher sind als in Wasser, so daß ihr Verteilungsgleichgewicht sehr zugunsten des Nitrobenzols liegt. Das Verhältnis $J_2 : KJ$ im Nitrobenzol nähert sich mit wachsender Jodkonzentration dem Werte 4, sodaß also in der Lösung die Bildung eines Polyjodids KJ_9 anzunehmen wäre. Die Untersuchungen wurden von Dawson und

---

[1]) Z. anorg. Chem. **30**, 113.
[2]) Journ. of Chem. Soc. **81**, 524 (1902).

Goodson[1]) auf NH_4, Na, Li, Rb, Cs und Tetramethylammoniumjodid ausgedehnt und in allen Fällen das neunfache Jodid als höchste Stufe gefunden. Feste Polyjodide zu isolieren ist ihnen nicht gelungen.

Das Vorhandensein von Polyjodiden in Lösungen ist durch alle diese Versuche unzweideutig erwiesen, aber über ihre Existenz im festen Zustande ist aus denselben nichts zu folgern. Dawson und Goodson betonen das am Schluß ihrer Arbeit, indem sie sagen: „Es ist vielleicht nicht unnötig anzudeuten, daß diese Versuche nur für das Vorhandensein von Polyjodiden in der Lösung beweisend sind und mit deren Vorhandensein im festen Zustande nichts zu tun haben; die aus einer Lösung ausfallenden Körper sind nicht immer identisch mit den Hauptkomponenten der Lösung". Es wird aus einer Lösung immer der Körper zuerst ausfallen, dessen Sättigungskonzentration bei der Versuchstemperatur zuerst erreicht ist. Es handelt sich also bei der Frage um die Existenz fester Verbindungen im wesentlichen um eine Löslichkeitsfrage. Daß die in fester Form auftretenden Molekülarten in der Lösung oft nur eine äußerst geringe Konzentration besitzen, ihre Sättigung aber eher erreichen als andere Moleküle, die gemäß dem Massenwirkungsgesetz in erheblich höherer Konzentration vorhanden sind, beweist die Tatsache, daß Bodlaender und Fittig[2]) eine Anzahl Ammoniakkomplexsalze in fester Form erhalten haben, für deren Existenz in Lösungen es keine Andeutungen gibt, wie z. B. $Ag_2(NH_3)_3Cl_2$ und $Ag(NH_3)_3Cl$, während in der Lösung $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ festgestellt wurde. Ebenso haben Walden und Centnerszwer[3]) $KJ(SO_2)_4$ und $(KJ)_4(SO_2)_{14}$ isolieren

[1]) Journ. of Chem. Soc. (1904, June).
[2]) Ztschr. f. physik. Chem. **39**, 597.
[3]) Ztschrf. f. physik. Chem. **42**, 432.

können, ohne ihre Existenz in der Lösung beweisen zu können, während andererseits Fox[1]) das Vorhandensein von (SO_2) J′ in der Lösung experimentell sicher gestellt hat, ohne den festen Körper erhalten zu können.

Von den Polyjodiden der Alkalien sind in fester Form bisher dargestellt worden von Johnsen[2]) KJ_3, von Wells und Wheeler[3]) RbJ_3, CsJ_3, CsJ_5. Die Bemühungen dieser Forscher KJ_5 und RbJ_5 darzustellen, verliefen stets erfolglos.

Über die festen Polyjodide organischer Basen existieren zahlreiche Arbeiten, die bis in das Jahr 1854 zurückreichen. Von ihnen seien die Arbeiten von Weltzien,[4]) Müller,[5]) Dafert,[6]) Jörgensen[7]) und Geuther[8]) erwähnt, denen sich neue Arbeiten von Strömholm[9]) anschließen. Aus allen diesen Untersuchungen sei nur hervorgehoben, daß sie in allen Fällen den Typus R^1J_9 als oberen Grenztypus für die Polyjodidbildung angeben, wenn es sich um einwertige Basen handelt, denen bei den zweiwertigen Basen der Typus R^2J_{18} entspricht, was Strömholm zu dem Schlusse führt, daß in allen diesen das negative Radikal J_9 enthalten sein muß.

Wir werden im Folgenden sehen, daß auch die Alkalien demselben Grenztypus des Enneajodids zustreben.

1) Ztschr. f. physik. Chem. **41**, 458.
2) J. Chem. Soc. (1877) 249.
3) Z. anorg. Chem. **1**, 85, 442; **2**, 225.
4) Lieb. Annal. **91**, 33; **99**, 1.
5) Lieb. Annal. **108**, 5.
6) Monatsh. **4**, 496.
7) J. f. prakt. Chem. NF **2**, **3**, **14**, **15**.
8) J. f. prakt. Chem. **240**, 63.
9) J. f. prakt. Chem. NF **67**, 345.

Wie aus den Beobachtungen aller Forscher hervorgeht, die sich mit den festen Polyjodiden der Alkalien beschäftigt haben, hat man es hier mit festen Körpern zu tun, die leicht in ihre Bestandteile zerfallen, d. h. labile Verbindungen sind, die stark dissoziieren. Wenn man also von neuem daran ging, ihre Existenzfähigkeit nachzuweisen, so war es klar, daß man die den Dissoziationserscheinungen fester Körper zugrunde liegenden Gesetze berücksichtigen mußte und auf rein chemischem Wege, d. h. durch Ausscheiden aus Lösungen, nur wenig Erfolg erwarten konnte.

Betrachten wir das klassische Beispiel der Dissoziation eines festen Körpers, die von Debray untersuchte Spaltung von $CaCO_3$ in seine Dissoziationsprodukte CaO und CO_2, die nach der Gleichung verläuft:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2,$$

so bleibt diese bei jeder Temperatur stehen, ohne vollständig zu sein, wenn der CO_2-druck einen bestimmten Wert erlangt hat; d. h. wir haben es mit einem Gleichgewicht zu tun und zwar ist dieser Gleichgewichtsdruck ebenso wie der Dampfdruck einer Flüssigkeit unabhängig von den Mengen der bei der Reaktion beteiligten festen Stoffe $CaCO_3$ und CaO. Das folgt direkt aus dem Satze, daß die aktive Masse fester Körper bei ihrer Beteiligung an einem chemischen Gleichgewichte konstant ist; dann sind aber auch ihre Dampfdrucke, selbst wenn sie auch nur unmeßbar klein sind, konstant, und es folgt also für die Reaktion im Gasraum:

$$CaCO_3\,\text{dampf} = CaO\,\text{dampf} + CO_2\,\text{dampf}$$

aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{P_2 P_3}{P_1},$$

wo P_1, P_2, P_3 die Konzentrationen des $CaCO_3$ resp. CaO resp. CO_2dampfes sind; da nun P_1 und P_2 konstant sind,

so ist es auch P_3, allerdings nur für eine bestimmte Temperatur; denn K ist ja von der Temperatur abhängig nach der Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2 T^2}, \text{ also auch } P_3.$$

Daraus folgt nun, daß, wenn wir bei konstanter Temperatur den Druck ändern, das Gleichgewicht gestört wird und die Reaktion im einen oder anderen Sinne verläuft, je nachdem der Druck größer ist als der Dissoziationsdruck bei dieser Temperatur oder kleiner; denn das System wird immer wieder seinem Gleichgewichte zustreben. Zu hoher Druck wird bewirken, daß die Reaktion von rechts nach links vor sich geht; es wird CaO mit CO_2 zu $CaCO_3$ zusammentreten oder im entgegengesetzten Falle bei zu niedrigem Druck wird $CaCO_3$ dissoziieren bis der CO_2-druck dem des Gleichgewichtes entspricht, natürlich vorausgesetzt, daß keiner der beiden Bodenkörper dabei verschwindet. In diesem Falle kann die Reaktion nicht weiter gehen.

Betrachten wir das System vom Standpunkte der Phasenlehre, so haben wir es hier mit einem vollständigen heterogenen Gleichgewicht zu tun; denn nach der Fassung von Nernst[1]) bedarf es mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülgattungen, um ein aus n + 1 verschiedenen Phasen bestehendes vollständiges heterogenes Gleichgewicht aufzubauen.

Bei obiger Reaktion haben wir drei Phasen, zwei feste und eine gasförmige und zwei Molekülgattungen, CaO und CO_2, aus denen mindestens sich das System aufbauen läßt; wir haben also ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht.

Bedienen wir uns der mathematischen Ausdrucksweise, die Gibbs angewendet hat, so lautet diese: Die Anzahl der Freiheiten F eines Systems ist gleich der

[1]) Lehrbuch der Theor. Chemie (1898) 563.

Anzahl B der unabhängigen Bestandteile, d. h. der Mindestzahl von Molekülen, aus denen das System sich aufbauen läßt, vermindert um die Anzahl P der Phasen plus 2:

$$F = B - P + 2.$$

In unserem Falle des $CaCO_3$ ist $B = 2$, $P = 3$ mithin:

$$F = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Wir haben eine Freiheit, das ist die Temperatur; ist diese festgelegt, so existiert nur ein Druck, bei dem das System im Gleichgewicht ist, und wir sehen hier klar, was schon früher erkannt worden war, daß, wenn beim Variieren des Drucks die Reaktion in dem einen oder anderen Sinne bis zum Verschwinden einer Phase führt, die Anzahl der Freiheiten um eins wächst, wir also bei variablem Druck Gleichgewicht haben.

Ich bringe diese Überlegungen hier so ausführlich, weil sie, wie wir sehen werden, den Gedankengang bei meinen Untersuchungen bedingen. Bei den Polyjodiden haben wir es gleichfalls mit festen Körpern zu tun, deren eines Dissoziationsprodukt, der Joddampf, in allen Fällen ein Gas ist, während das andere, sei es, das Monojodid oder ein niedrigeres Polyjodid, einen zweiten festen Körper bildet. Es muß sich also hier eine konstante Dissoziationsspannung des Jods ausbilden. Diese Spannung muß solange erhalten bleiben, bis das dissoziierende Polyjodid und das aus ihm entstehende feste Dissoziationsprodukt nebeneinander vorhanden bleiben. Entzieht man also das verdampfende Jod allmählig, so stellt sich der Gleichgewichtsdruck immer wieder ein, bis das dissoziierende Polyjodid völlig aufgebraucht ist. Ist das Dissoziationsprodukt seinerseits ein Polyjodid, so wird dieses einer weiteren Dissoziation fähig sein und bildet ein weiteres festes Dissoziationsprodukt unter Einstellung eines für dieses neue Körperpaar charakteristischen Dissoziationsdruckes, der wiederum solange konstant bleibt,

wie das neue Paar der festen Körper existiert. Der Fall liegt hier also so, wie bei den Salzhydraten, deren Dampftension auch stufenweise sich ändert und bei denen die Messung dieser Tension vielfach zur Charakterisierung der einzelnen Hydrate geführt hat.

Die Entwässerungs- oder in unserem Falle Jodentziehungsmethode setzt nun aber voraus, daß man das Polyjodid schon hat und das mußte in unserem Falle ja grade erst dargestellt werden. Wir wissen nun aber, daß wir das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichen müssen, wenn es überhaupt ein wahres Gleichgewicht ist, deshalb mußte nicht nur durch Entziehung von Jod bei einer bestimmten Temperatur, sondern auch durch Zusammenbringen von Joddampf und Monojodid bei dieser Temperatur das Gleichgewicht sich einstellen. Die Reaktion:

$$\text{Monojodid} + \text{Jod} \rightleftarrows \text{Polyjodid}$$

mußte von links nach rechts vor sich gehen, d. h. Jod mit Monojodid zu Polyjodid zusammentreten, wenn wir bei einem Joddruck arbeiteten, der größer ist als der Dissoziationsdruck des Polyjodids bei der Versuchstemperatur, wie aus obigen Ausführungen folgt. Der größte Joddruck, bei dem wir arbeiten konnten, war nun der Sublimationsdruck des Jods bei der Versuchstemperatur; wir konnten also nur solche Polyjodide erhalten, deren Dissoziationsdruck kleiner ist als dieser.

Tensionsbestimmungen auf statischem Wege waren nicht ratsam, 1. aus Mangel an einer geeigneten Tensimeterflüssigkeit, die von Jod nicht angegriffen wurde und 2. weil die zu messenden Drucke sich nur auf Bruchteile von mm belaufen konnten, da Jod bei 58° nach Bestimmungen von Ramsay und Young[1]) nur 4 mm Dampfdruck hat und bei so hohen Temperaturen schon aus dem Grunde nicht gearbeitet werden durfte, weil nach

[1]) Dammer, Hndbch.

allem, was von den Polyjodiden bekannt ist, die Dissoziation stark durch die Temperatur befördert wird; also bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten war, um die Polyjodide fassen zu können.

Es wurde folgende, schon von Strömholm[1]) in ganz ähnlicher Weise angewendete Methode benutzt:

Das Gleichgewicht, das sowohl von der einen wie der anderen Seite zu erreichen war, wird nicht beeinflußt, wenn wir irgend ein Lösungsmittel z. B. Benzol dazubringen, das Jod löst, jedoch Monojodid und Polyjodid nicht. Wir haben dann einen neuen Bestandteil im System, da aber auch gleichzeitig eine neue Phase, die flüssige, dazukommt, so wird an der Zahl der Freiheiten nichts geändert. Der Joddampf wird sich dann zwischen dem Benzol und dem Gasraum nach dem Henry-Dalton'schen Gesetz verteilen in einem für alle Konzentrationen konstanten Teilungsverhältnis, falls der Molekularzustand des Jods im Benzol derselbe ist wie im Gasraum, was durch Untersuchungen von Beckmann[2]) sicher gestellt ist. Wenn wir also den Dampfdruck über festem Jod bei der Versuchstemperatur kennen und seine Sättigungskonzentration im Benzol für diese Temperatur, so können wir auch für jede andere Konzentration den Joddruck im Gasraum berechnen, der mit der betreffenden Lösung und den vorhandenen Bodenkörpern im Gleichgewicht ist. Wir haben damit eine Tensionsbestimmungsmethode, die um so viel genauer ist als die direkte Messung mittelst Tensimeters, als der Verteilungskoeffizient von Jod zwischen Luft und dem Benzol zugunsten dieses Letzteren verschoben ist.

Die Versuchsanordnung war im Wesentlichen die Folgende:

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 66. 67.
[2]) Zeitschrift f. physik. Ch. 17.

Um zunächst festzustellen, ob überhaupt bei der Versuchstemperatur von 25 ° Polyjodide existieren, wurde das Monojodid mit einer an Jod nahezu gesättigten Benzollösung geschüttelt. Wir hatten dann über dem Monojodid den höchsten bei dieser Temperatur erreichbaren Joddruck. Es war daher für alle Polyjodide, deren Dissoziationsdruck bei 25 ° kleiner ist als der über reinem Jod, die Entstehungsmöglichkeit gegeben. Die Reaktion:

$$\text{Monojodid} + \text{Jod} \rightleftarrows \text{Polyjodid}$$

mußte von links nach rechts verlaufen. Indem Jod von dem Monojodid aufgenommen und Polyjodid gebildet wurde, sank die Jodkonzentration im Benzol und durch Hinzufügen immer neuer Mengen von Monojodid mußte schließlich eine Jodkonzentration erreicht werden, also eine Jodtension, wie ich es im Folgenden immer nennen will, die sich durch Hinzufügung von Monojodid nicht mehr änderte; das war dann die Dissoziationsspannung desjenigen Polyjodids, dessen Dissoziationsprodukte Monojodid und Jod sind, und die Benzolkonzentration gibt die Jodspannung des Polyjodids an.

Fügen wir jetzt Jod hinzu, so wird zunächst die Jodkonzentration im Benzol steigen, sie wird aber immer wieder auf den Gleichgewichtsdruck zurücksinken, indem Jod vom Monojodid zur Polyjodidbildung aufgenommen wird. Ist alles in Polyjodid umgewandelt, dann ist eine Phase verschwunden und das System hat eine Freiheit mehr, d. h. neuer Jodzusatz wird eine Konzentrationserhöhung im Benzol bewirken, die solange ansteigt, bis der Druck einen Betrag überschritten hat, der imstande ist, das am Boden liegende, neu erhaltene Polyjodid in ein noch höheres zu verwandeln. Dieser nun konstant bleibende Druck stellt zugleich die für das gleichzeitige Vorhandensein von niederem und höherem Polyjodid charakteristische Tension dar. Die Konstanz wird bei

weiterem Jodzusatz wieder erhalten bleiben, solange zwei Bodenkörper da sind, und erst überschritten werden können, wenn alles niedere Polyjodid in das höhere umgewandelt ist u. s. w. In dieser Weise wurde der Jodzusatz solange fortgesetzt, bis die Lösung die Sättigungskonzentration für Jod zeigte; dann war Jod der zweite Bodenkörper neben dem höchsten erreichbaren Polyjodid. In den meisten Fällen wurde jedoch so verfahren, daß nicht Jod, sondern abgemessene Mengen von nahezu an Jod gesättigtem Benzol, dessen Jodgehalt durch Titration bekannt war, zum Monojodid hinzugefügt wurden, und das solange, bis diese Konzentration nach längerem Schütteln nicht mehr abnahm; man hatte dann das höchste Polyjodid allein als Bodenkörper, und konnte seinen Jodgehalt entweder, wenn das bei der Unbeständigkeit der Körper möglich war, durch Analyse oder durch Berechnen des aus dem Benzol aufgenommenen Jods bestimmen.

Während also in den Intervallen der unveränderlichen Jodkonzentration zwei Stoffe gleichzeitig am Boden sich befinden, ist das Vorhandensein nur eines Bodenkörpers dadurch gekennzeichnet, daß die Jodkonzentration über diesem in bestimmten Grenzen variabel ist, nämlich zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen, die dem Übergang dieses Körpers in das neben ihm beständige niedrigere, resp. höhere Polyjodid entsprechen.

Um nun die Gleichgewichte von der entgegengesetzten Seite zu erreichen, wurden die so erhaltenen höchsten Jodide zunächst mit Benzollösungen geschüttelt, deren Konzentration nur wenig unter der vorher ermittelten Gleichgewichtskonzentration für das höchste Jodid lag. Damit sollte erstens vermieden werden, daß eine Gleichgewichtsstufe übersprungen wurde. Wenn nämlich das letzte Molekül Jod des Polyjodids nicht ausgereicht hätte, in

der für die Titration nötigen Benzolmenge den Gleichgewichtsdruck herzustellen, so wäre auch der niedrigeren Stufe angehörendes Jod abdissoziiert, oder wir wären mindestens in das Gebiet variabler Jodkonzentration gelangt, in dem das niedere Jodid allein Bodenkörper ist. Dann aber wurde diese Vorsichtsmaßregel auch aus dem Grunde angewendet, um sicher zu sein, daß alles durch die Analyse des Bodenkörpers bestimmte Jod chemisch gebunden ist; wäre das nicht der Fall gewesen, so mußte sich im Benzol Jodsättigung einstellen oder die Gleichgewichtskonzentration wenigstens deutlich überschritten werden. Das konnte um so deutlicher erkannt werden, je weniger die gewählte Jodlösung unter der Gleichgewichtskonzentration lag, da dann nur wenig Jod zur Herstellung des Gleichgewichts nötig war, dieses also um so leichter im Falle beigemengten Jods überschritten werden konnte.

Damit ist die Versuchsanordnung, die ich anwendete, im allgemeinen wiedergegeben, die Versuche konnten jedoch nicht immer genau nach diesem Schema von Anfang bis zu Ende durchgeführt, es mußten zunächst immer erst orientierende Versuche gemacht werden. Außerdem aber stellten sich beim Arbeiten eine Menge Schwierigkeiten ein, die den Fortgang der Arbeit außerordentlich verzögerten und erschwerten; vor allem war es die starke Hygroskopie der Polyjodide, die das Arbeiten sehr unangenehm machten und dazu zwangen, immer neue Versuche anzusetzen, ehe vollständig eindeutige Resultate erlangt wurden. Dazu kam, daß zwar die Gleichgewichte selbst sich von beiden Seiten meistens recht schnell und gut einstellten, wenn auch keineswegs immer, daß aber bei den Versuchen zur Herstellung der einheitlichen Bodenkörper trotz feiner

Pulverung der Monojodide die Aufnahme der letzten Jodmengen außerordentlich langsam erfolgte und oft mehrere Wochen ja Monate dauerte, so daß der Jodtiter der Lösung über den Gleichgewichtsdruck stieg und sich scheinbar nicht mehr änderte, bevor die Polyjodidbildung völlig beendet war. Analysierte man dann den Bodenkörper, so fand man Gewichtsverhältnisse Monojodid : Jod, die zwischen zwei möglichen Polyjodiden lagen. Außerdem waren die Analysenfehler in den meisten Fällen dadurch große, daß beim Herausnehmen des Polyjodids aus den konzentrierten Benzollösungen das Benzol schnell verdunstete und sein Jod auf dem Bodenkörper hinterließ.

Ich werde im Folgenden natürlich nicht alle Versuche, die zu demselben Resultat geführt haben, wiedergeben, sondern nur so viele, als zur Übersicht über ihre Verwendbarkeit nötig sind.

Da die Polyjodide des Kaliums die bisher am häufigsten studierten waren, so wurden diese zuerst untersucht.

Kaliumpolyjodide.

Die Versuche wurden sämtlich bei 25° durchgeführt und ein Ostwald'scher Thermostat mit Schüttelvorrichtung benützt, die durch einen Heißluftmotor getrieben wurde. Die Reagentien waren sämtlich von Kahlbaum als rein bezogen, so daß für die vorliegende Untersuchung eine Prüfung auf ihre Reinheit nicht nötig schien. Zunächst wurde die Löslichkeit von Jod in Benzol bei 25° bestimmt, indem Benzol mit Jod geschüttelt wurde. Wenn sich nichts mehr löste, wurde der Jodgehalt bestimmt. Dann wurde diese Lösung, in der Jod am Boden lag, im Wasserbade auf ca. 50° erhitzt, mehrfach in der Hand geschüttelt und zur Abkühlung auf 25° in den Termostaten gehängt und nochmals titriert. Nach einigen Monaten wurde die

Bestimmung noch einmal wiederholt und genügende Übereinstimmung aller Werte gefunden.

Ein Liter an Jod gesättigter Benzollösung enthält 0.547 Mol $J_2 = 139$ gr Jod.

An Jod ganz oder nahezu gesättigte Lösungen wurden nun mit KJ geschüttelt; schon nach einem Tage zeigte sich eine deutliche Abnahme des Jods im Benzol.

Tabelle I.

Jodkaliumzusatz zu einer gesättigten Jodlösung.

Datum	Benzol cm^3	KJ. g	cm^3 Thios. 0,1 n auf 1 cm^3 Lösg.
15. Dez.	275	3,71	10,95
16. „			9,55
19. „			9,55
22. „			7,48
29. „			7,46
		2,77	
10. Jan.			**6,68**
15. „			**6,68**
		1,65	
25. „			**6,68**
26. „			**6,68**
30. „			**6,68**

Tabelle I zeigt die Durchführung eines solchen Versuches; sobald der Titer sich durch weiteres Schütteln nicht mehr änderte, wurden neue Jodkaliummengen dazugetan und das so lange fortgesetzt, bis Jodkaliumzusatz den Titer des Benzols nicht mehr änderte. Dann ist KJ sicher Bodenkörper neben dem Polyjodid, dessen Disso-

ziationsdruck durch den erreichten Jodgehalt des Benzols definiert ist, in diesem Falle:

6,68 ccm 0,1n Thiosulfat auf 1 ccm der Lösung.

Da reines Jod, wie aus der Löslichkeitsbestimmung hervorgeht, im Benzol einen Joddruck von 10,95 hat, so beträgt also der Dissoziationsdruck des Polyjodids

$$\frac{6{,}68}{10{,}95} = 0{,}6 \text{ des Joddrucks über reinem Jod.}$$

Tabelle II.

Gesättigte Jodbenzollösung + Jodkalium
1 ccm gesättigte Jodbenzollösung verbraucht 10,95 ccm 0,1n Thios.

No.	cm^3 gesätt. Jod-Benzol	KJ g	Tage des Schüttelns	Endtiter	Mittel-wert
1	120	3,3	20	6,52	
2	130	10,5	20	6,61	
3	240	6,4	3	6,57	**6,59**
4	275	8,1	44	6,68	
5	280	4,8	26	6,60	

In Tabelle II sind die Endresultate einer Reihe in gleicher Weise durchgeführter Versuche angeführt, die einen Mittelwert von 6,59 gaben.

Da zur Untersuchung des Titers nur 1 oder 2 ccm abpipettiert wurden, wo es sich um konzentriertere Lösungen handelte, so sind Fehler von 1 % zu erwarten gewesen; die Pipetten waren sämtlich auf Einfüllen geaicht und wurden zum Titrieren ausgespült, um die durch die Benetzung entstehenden Fehler auszuschalten. Eine weitere Fehlerquelle liegt in dem großen Temperatur-

koeffizienten der Jodlöslichkeit im Benzol, die bei Erniedrigung der Temperatur um 10° auf die Hälfte zurückgeht.

Tabelle III.

Jodzusatz zu Benzol und Jodkalium.

Datum	Benzol	KJ g	Jod g	cm^3 Thios. 0,1 norm. auf 1 cm^3 Lösung	Bemerkungen.
20. II.	115 cm^3	9,01	7,05	4,78	
9. III.				4,78	Es ist noch kein Jod vom KJ aufgenommen worden.
			4,21		
27. III.				**6,57**	Der Titer hätte bis 7,4 steigen müssen, wenn alles Jod in d. Lösung geblieben wäre.
			3,90		
8. IV.				**6,75**	
11. IV.				**6,60**	

Tabelle III zeigt einen Versuch, der angestellt wurde, um das Gleichgewicht durch Jodzusatz von unten her, d. h. von niedrigeren Konzentrationen aus zu erreichen.

Alle Versuche nach dieser Richtung waren zuerst mißglückt und hatten völlig unreproduzierbare Werte ergeben.

Schon bei geringen Jodzusätzen zu Benzol und Jodkalium ging nämlich Jod in den Bodenkörper, ohne daß ein Gleichgewichtspunkt erreicht werden konnte. Beim Abgießen der Lösung zeigte sich am Boden eine zähe Flüssigkeit, es ergab sich, daß Feuchtigkeit die Ursache war. Da Benzol durch den Schliff der Stopfen leicht durchkriecht, wurden die Gummikappen durch herauskommendes Jod zerstört, und Spuren von Wasser drangen ein.

Um festzustellen, welchen Einfluß Spuren von Wasser haben können, wurde die Löslichkeit von Jod in kon-

zentrierten Jodkaliumlösungen und von Jodkalium in viel Jod enthaltenden Lösungen untersucht, worüber später noch berichtet werden soll.

Jedenfalls ist klar, daß, sobald auch nur Spuren von Wasser in die Flaschen kamen, sich eine gesättigte Jodkaliumlösung bilden mußte, die, wie längst bekannt, Jod in großen Mengen löst, also dem Benzol Jod auch bei niedrigerer als Gleichgewichtskonzentration entziehen mußte.

Ich arbeitete daher später mit zugeschmolzenen Flaschen und mit gut getrockneten Substanzen. Die früheren Versuche wurden sämtlich wiederholt. Versuch 1 und 2 auf Tabelle II sind ebenfalls in zugeschmolzenen Flaschen gemacht, ebenso die von Tabelle III und IV.

Tabelle III zeigt, daß bei der Jodkonzentration 4,78 noch kein Jod vom Bodenkörper aufgenommen worden ist. Beim zweiten Jodzusatz hätte der Titer bis 7,4 steigen müssen; er geht aber auf die Gleichgewichtskonzentration zurück und bleibt auch bei weiterem Jodzusatz konstant.

Tabelle IV.

Verschiedene Jodzusätze zu Benzol und Jodkalium zur Kontrolle des Gleichgewichtes.

Versuchsdauer Tage	Benzol cm^3	KJ g	Jod g	cm^3 Thiosulfat 0,1 normal auf 1 cm^3 d. Lsg.	cm^3 Thios. pro cm^3 d. Lsg., falls d. Jod i. d. Lsg. wäre
8	120	10,5	38	**6,73**	24,98
44	115	9,0	15	**6,60**	10,8
24	235	2,7	32	**6,70**	10,7

Tabelle IV enthält Versuche, die zeigen, wie hoch der Titer hätte steigen müssen, falls alles Jod in der

Lösung geblieben wäre. Die Zahl 24,9 ist natürlich in Benzol nicht erreichbar und nur angegeben, um zu zeigen, wie stark Jod vom Bodenkörper aufgenommen worden ist.

Tabelle V.

Gleichgewichtsüberschreitung durch Jodzusatz zur Berechnung des entstandenen Bodenkörpers.

No.	Dauer in Tagen	KJ	Benzol cm^3	Jod	cm^3 Thios. 0,1 n auf 1 cm^3 Lsg.	Von KJ aufgen. Jodmenge	Verhältnis KJ/J_2
1.	50	3,32 g = 20 mol*)	120	24,9 g	7,04 entspricht 10,3 g in 120 ccm	14,6 entspricht 57,6 mol J_2	1 : 2,9
2.	50	8,49 g = 51 mol	135	50,8 g	6,91 entspricht 11,9 g in 135 ccm	38,9 = 153 mol J_2	1 : 3

Die Versuche Tabelle V zeigen nun, daß schließlich das Gleichgewicht überschritten wird, wenn das Verhältnis der aufgenommenen Jodmenge in Mol J_2 ausgedrückt zum Jodkalium ungefähr 1 : 3 ist, d. h. wenn sich das Heptajodid KJ_7 gebildet hat.

Um dieses Resultat noch einmal zu prüfen, wurde ein neuer Versuch in der Weise angesetzt, daß auf KJ_7 berechnete Mengen von J und KJ und zwar

19,5 g J = 77,0 mol. J_2 und
4,2 g KJ = 25,4 mol.

*) mol bedeutet Millimol.

mit 60 cm³ einer an Jod ca. 80 % gesättigten Lösung 2 Monate lang geschüttelt wurden. Hätte sich nur KJ_5 gebildet, so mußte das Benzol bei weitem Sättigungskonz. erreichen. War aber KJ_9 möglich, d. h. war bei den früheren Versuchen [Tabelle V], bei denen das Gleichgewicht ja nur wenig überschritten war, nur scheinbar die Jodaufnahme beendet, so mußten den 60 cm³ Lösung 6 g Jod entzogen werden, also die Gleichgewichtskonzentration sich einstellen.

Die Titration der Lösung zeigte nun eine etwas höhere Konzentration, als bei Bildung von KJ_7 zu erwarten war, aber erstens lag diese deutlich unter der Sättigung und dann konnte der etwas zu hohe Wert dadurch aufgeklärt werden, daß in dem langen schmalen Hals der zugeschmolzenen Flasche sich KJ zusammengeballt hatte, das nun der Reaktion entzogen war. Eine Analyse dieses ergab $KJ_{6.2}$, also wie nach obigem zu vermuten war, einen etwas zu kleinen Wert. Der in der Flasche gebliebene Hauptteil des Bodenkörpers wurde nun schnell auf Tonplatten abgepreßt und zwei gesonderte Portionen analysiert. Die eine Portion wurde in ein geschlossenes Wägegläschen gebracht, gewogen und dann bei ca. 60 bis 80 ° das Jod im Trockenschrank abgedampft und das zurückbleibende Jodkalium zurückgewogen.

0,4957 g Polyjodid enthielten 0,4052 g J = 81,8 %
theor. ber. für KJ_7 = 82,1 %.

Die zweite Portion wurde ungewogen mit ca. 100 cm³ Benzol in einen Scheidetrichter gespült und etwas Wasser dazu getan; dann geht das ganze KJ und ein kleiner Teil des Jods in die wässrige Schicht, die vom Benzol getrennt wurde. Durch mehrmaliges Hinzufügen neuer Portionen Wasser wurde alles KJ quantitativ aus dem Scheidetrichter in einen kleinen Rundkolben gespült.

Die Benzolschicht wurde in einen Meßkolben gebracht und auf 200 ccm aufgefüllt.

Das in der Jodkaliumlösung befindliche Jod wurde mit Thios. titriert und dann das Jodion mit $AgNO_3$ bestimmt. Von der Benzolschicht wurden je 10 ccm mit Thios. titriert.

Es wurde mit $AgNO_3$ 2,517 aequiv.[1]) J_1 festgestellt, davon ist abzuziehen 0,615 aequiv. Jodatome, die in der wässrigen Schicht durch Thios. titriert wurden. Es bleiben also

1,902 Millimol KJ.

Die Benzolschicht enthielt 5,537 mol J_2; dazu kommen aus der wässrigen Schicht 0,307 mol J_2 zusammen also 5,844 mol J_2.

Das Analysenresultat ist also

$$\frac{1{,}902 \text{ KJ}}{5{,}844 \text{ J}_2} = 1 : 3{,}07.$$

In Gewichtsprozenten: 82,5 % Jod theor. ber. für KJ_7 82,1 %.

Mithin war KJ_7 als Formel für den Bodenkörper festgestellt.

9 g dieses Körpers wurden nun, wie schon früher angegeben und aus Tabelle VI ersichtlich ist, mit Jodbenzollösungen von nur wenig niedrigerem als dem Gleichgewichtstiter geschüttelt, und zwar zunächst mit nur 20 ccm einer Benzollösung vom Titer 5,5. Um diese 20 ccm von 5,5 auf den Gleichgewichtstiter von 6,6 zu bringen, sind nur 0,27 g Jod nötig; war also das durch die Analyse festgestellte Jod nicht chemisch als KJ_7 gebunden, sondern vielleicht nur ein Gemisch von KJ_5 und Jod, so enthielten die 9 g Bodenkörper 2,46 g freies Jod, das in den 20 ccm der zugegebenen Lösung Jodsättigung bewirkt hätte.

[1]) aequiv. $= \frac{\text{Aequivalent}}{1000}$.

Tabelle VI.
9 g KJ_7 mit Benzol.

Dauer in Tagen	hinzugefügt. Benzol cm³	Titer	Titer nach dem Schütteln	
0	20	5,5		
8			6,57	
14			6,63	
0	50	5,25		
6			6,67	
10			6,72	
0	50	5,25		
4			6,72	
0	30	5,25		Mittel
4			6,71	6,68
0	30	4,9		
3			6,69	
0	30	4,9		
2			6,69	
0	15	4,9		
2			6,67	
0	15	4,9		
2			6,69	
0	10	0,0..		
3			5,7	
0	3	0,0..		
5			3,9	
0	3	0,0..		
2			3,1	

Die Tabelle beweist nun, daß das nicht der Fall war, nach 8 Tagen war das Gleichgewicht praktisch

erreicht und nach 6 Tagen weiteren Schüttelns nicht überschritten; wiederholte Zusätze solcher Lösungen, nachdem die alten abgegossen waren, führten immer zu nahezu demselben Titer, dessen Mittelwert 6,68 mit dem früher gefundenen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen; damit war nochmals bewiesen, daß bei der Tension 6,68 KJ_7 Bodenkörper ist.

Daß bei dieser Konzentration auch KJ, wie alle früheren Versuche schon gezeigt hatten, mit der Lösung im Gleichgewicht ist, wurde noch zweimal dadurch geprüft, daß von den Lösungen, in denen sich der Gleichgewichtsdruck eingestellt hatte, 30 ccm mit ca. 7 g KJ einige Tage geschüttelt wurden, ohne daß der Titer der Lösung sich im geringsten änderte. Der zweite Bodenkörper ist also, wie dadurch nochmals evident gemacht ist, Jodkalium neben KJ_7.

Polyjodide des Kaliums, deren Jodtension bei 25° kleiner ist, als diese, existieren nicht. Die Möglichkeit ihrer Existenzfähigkeit bei anderen Temperaturen ist damit keineswegs in Frage gestellt. Es kann ja hier ein Fall vorliegen, wie er bei Salzhydraten vielfach beobachtet worden, daß die Kurve, die die Abhängigkeit der Maximaltension von der Temperatur darstellt, beim niedrigeren Hydrat steiler verläuft und die des höheren schneidet. Dann wird bei Temperaturen, die höher liegen als die des Schnittpunktes, die Maximaltension des niedrigen Hydrates größer sein als die des höheren, und es wird sich in dieses umwandeln unter Abspaltung eines niedrigeren. Van't Hoff[1]) weist darauf hin, daß Andeutungen eines derartigen Verhaltens beim Glaubersalz vorliegen, wo das aus gesättigten Lösungen auskrystallisierte Heptahydrat sich in eine porzellanartige Masse umwandelt; durch folgende Umwandlung:

$$10\ Na_2SO_4 \cdot 7\ H_2O = 7\ Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O + 3\ Na_2SO_4.$$

[1]) Vorlesungen I, 53 Anm.

Das würde auch die Tatsache erklären, wieso ich bei meinen Versuchen niemals KJ_3 erhalten, welches Johnson[1]) dargestellt hat, indem er berechnete Mengen J und KJ mit wenig Wasser in der Hitze zusammenbrachte, bis 0° abkühlte und über Schwefelsäure das Wasser abdampfte. Ich habe nach seinen Angaben KJ_3 darzustellen versucht, aber sehr schlechte Analysen erhalten. Wells,[2]) der gleichfalls KJ_3 nach den Angaben von Johnson darstellte, sagt, daß er Analysen des Körpers nicht gemacht hat. Wells gibt 30° als Schmelzpunkt an, Johnson 45°; ich bestimmte den Schmelzpunkt meines Produktes auch und fand zwischen 30° und 40° variierende Werte. Wieso alle diese Werte keine Bedeutung haben, oder wie sie zu erklären sind, werde ich später bei der Beschreibung der Schmelzkurven erörtern.

Brachte ich meinen dargestellten Körper KJ_3 mit Benzol bei 25° in den Thermostaten, so war nach einigen Tagen am Boden der Flasche eine zähe, schmierige Masse; der Körper war zerflossen und die Versuche mußten abgebrochen werden.

Wenn also auch an der Existenz von KJ_3 bei 0° nicht gezweifelt werden kann, so folgt aus meinen Versuchen, daß es bei 25° nicht stabil ist, sondern daß KJ_7 direkt in KJ und Jod dissoziiert.

Lithium und Natriumpolyjodide.

In gleicher Weise, wie beim Kalium wurden die Versuche mit LiJ und NaJ durchgeführt, indem je zwei Flaschen mit nahezu an Jod gesättigtem Benzol mit verschiedenen Mengen LiJ resp. NaJ geschüttelt und mehrere Male titriert wurden.

---

1) Journ. of Chem. Soc. 1879.

2) l. c.

Wie Tabellen VII und VIII zeigen, war in beiden Fällen auch nach 4 Wochen keine Abnahme des Jodtiters zu bemerken, womit festgestellt war, daß bei 25° sowohl Li wie Na Polyjodide nicht existenzfähig sind, d. h. daß die Tension, mit der sie ihr Jod abgeben, bei dieser Temperatur schon größer ist, als die über reinem Jod.

Tabelle VII.

NaJ Zusatz zu gesättigter Jodbenzollösung.

No.	Dauer in Tagen	NaJ g	Benzol cm^3	cm^3 Thios. 0,1 n auf 1 cm^3 Lösg.
1.	0	7,24	70	10,63
	12			10,63
	27			10,63
2.	0	1,95	80	10,63
	12			10,67
	27			10,50

Tabelle VIII.

LiJ Zusatz zu gesättigter Jodbenzollösung.

No.	Dauer in Tagen	LiJ g	Benzol cm^3	ccm 0,1n Thios. auf 1 cm^3 d.Lsg.
1.	0	3,006	75	10,60
	6			10,60
	12			10,62
	27			10,62
2.	0	6,20	75	10,60
	6			10,67
	12			10,52
	27			10,69

Ammonium-Polyjodide.

Wegen seiner vielfachen Ähnlichkeit mit den Alkalien wurde auch Ammonium auf seine Polyjodid-Bildung untersucht.

Es wurde wieder gesättigte Jodlösung mit trockenem, reinem von Kahlbaum bezogenem Ammoniumjodid geschüttelt, und es konnte starke Abnahme des Jodtiters im Benzol festgestellt werden. Wie Tabelle IX zeigt, geht der Titer von 10,90 bis auf 0,58 zurück. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist hier, wie übrigens in allen Fällen, deutlich von der angewandten Menge Monojodid abhängig, also von der mit dem Benzol in Berührung kommenden Oberfläche und von dem Abstande der Jodtension im Benzol vom Gleichgewicht.

Tabelle IX.

NH_4J Zusatz zu verschieden starken Jodbenzollösungen.

No.	Dauer in Tagen	NH_4J g	Benzol cm^3	cm^3 Thiosulfat 0,1 n auf 1 cm^3	cm^3 Thiosulfat 0,01 n auf 10 cm^3
		6,06	90	10,9	
	6			5,60	
1.		1,56			
	9			0,60	
	13			**0,58**	
		1,0	50	1,90	
	8			1,60	
		0,2			
2.	22			0,95	
		1,8			
	26			0,60	
	50			**0,58**	5,81

Im ersten Versuch (Tabelle IX) war bei Anwendung von 6 g NH_4J und einer gesättigten Lösung nach 6 Tagen schon die Hälfte Jod in das Monojodid gegangen und nach 9 Tagen das Gleichgewicht erreicht. In Versuch 2, wo nur 1 g NH_4J angewendet wurde, und nur eine 1,90 starke Lösung benutzt wurde, ist nach 8 Tagen nur 1/5 des Jods in den Bodenkörper übergegangen und erst nach 26 Tagen wird das Gleichgewicht erreicht.

Bei dem Druck von 0,58 ist also Monojodid Bodenkörper neben dem nächst höheren neben ihm beständigen Polyjodid, dessen Formel aus diesen Versuchen noch nicht berechnet werden konnte. Um diese festzustellen, wurden 3 Parallelversuche angesetzt, von denen je zwei mit gesättigten Jodlösungen aber verschiedenen Mengen Monojodid angesetzt wurden, während der dritte gleiche Mengen von Monojodid wie der erste enthielt, aber eine nur halbgesättigte Jodlösung. Diese wurden so lange geschüttelt, bis der Titer sich nicht mehr änderte.

Die Mengen waren so gewählt, daß in zwei Flaschen (Tabelle X und XI) genug Jod zur Bildung von Trijodid war, der Titer aber über dem zuerst gefundenen Gleichgewicht bleiben mußte, sodaß man berechnen konnte, ob die zum Trijodid nötigen Mengen vom Bodenkörper aufgenommen waren, während der dritte Versuch einen event. vorhandenen höheren Gleichgewichtspunkt zeigen sollte.

Tabelle X.

Beweis der Bildung von NH_4J_3. Versuch 2.

Dauer in Tagen	NH_4J	Benzol	Titer	Jodmenge vor und nach dem Schütteln	Vom Bodenkörper aufgen. Jod (aequiv.)
	3,238 g (22,1 mol)	50 cm^3	9,61		
8			7,09	50 cm³ 9,61 = 48,05 aequiv. J_1 50 „ 7,09 = 35,45 „	12,60
22			3,36	46 „ 7,09 = 32,60 „ 46 „ 3,36 = 15,43 „	7,17
28			2,76	42 „ 3,36 = 14,10 „ 42 „ 2,76 = 11,60 „	2,50
100			0,76	40 „ 2,76 = 11,08 „ 40 „ 0,76 = 3.03 „	8,05

40,32 aequiv. J_1 = 20,1 mol J_2 auf 22,1 NH_4J

mithin:

$NH_4J : J_2 = 1 : 0{,}91$.

Tabelle XI.

Beweis der Bildung NH_4J_3. Versuch 1.

Dauer in Tagen	NH_4J	Benzol	Titer	Jodmenge vor und nach dem Schütteln	Vom Bodenkörper aufgen. Jod(aequiv.)
	1,16 g (=8,0 mol)	50 cm^3	4,80		
8			3,88	50 cm^3 4,80 = 24,00 aequiv. J_1 50 „ 3,88 = 19,40 „	4,60
22			2,61	46 „ 3,88 = 17,80 „ 46 „ 2,61 = 12,00 „	5,80
28			2,28	42 „ 2,61 = 11,00 „ 42 „ 2,28 = 9,55 „	1,55
100			1,15	38 „ 2,28 = 8,65 „ 38 „ 1,15 = 4,40 „	4,25

16,20 aequiv. J_1 = 8,1 mol J_2 auf 8,0 mol NH_4J

mithin:

$NH_4J : J_2 = 1 : 1{,}01$.

Tabelle XII.

Beweis der Bildung von NH_4J_3 Versuch 3.

Dauer in Tagen	NH_4J	Benzol	Titer	Menge Jod vor und nach dem Schütteln	Vom Bodenkörper aufgen. J (aequiv.)
	1,264 g (=8,7 mol)	50 cm^3	9,61		
8			9,02	50 cm^3 9,61 = 48,05 aequiv. J_1 50 „ 9,02 = 45,20 „	2,85
22			6,90	46 „ 9,02 = 41,50 „ 46 „ 6,90 = 31,8 „	9,70
28			6,64	42 „ 6,90 = 29,0 „ 42 „ 6,64 = 27,8 „	1,20
34			6,15	38 „ 6,64 = 25,25 „ 38 „ 6,15 = 23,35 „	1,90
100			5,88	32 „ 6,15 = 19,60 „ 32 „ 5,88 = 18,80 „	0,80

16,45 aequiv. J_1 = 8,2 mol J_2 auf 8,7 mol NH_4J

mithin:

$NH_4J : J_2 = 1 : 0{,}94$.

Aus den Tabellen X, XI, XII ist deutlich zu ersehen, daß sich Trijodid gebildet hat; die aufgenommene Jodmenge ist unter Berücksichtigung der zum titrieren entnommenen Mengen von je 4 ccm berechnet, was hier wegen der geringen Mengen angewendeten Benzols stark ins Gewicht fiel. Die Versuche zeigen wie außerordentlich langsam auch hier wieder die Reaktion verläuft. Nach 28 Tagen war dieselbe in keinem der drei Fälle beendigt; als sich zeigte, daß nach 34 Tagen noch eine deutliche Jodabnahme zu konstatieren war, wurde noch 2 Monate länger geschüttelt, dann aber, da in allen drei Fällen mit so verschiedenen Mengenverhältnissen nahezu derselbe Grenzwert, nämlich Bildung von NH_4J_3 erreicht worden war, wurden die Versuche als erledigt und die Bildung von NH_4J_3 als erwiesen betrachtet.

Um den Dissoziationsdruck des NH_4J_3 auch von oben her zu kontrollieren, und um nochmals zu prüfen, ob ein höheres Polyjodid als HN_4J_3 existiert, stellte ich nach den Angaben von Johnson[1]) NH_4J_3 dar, indem ich berechnete Mengen J und NH_4J in wasserhaltigem Alkohol in der Hitze löste und stark abkühlte. Zwei Analysen der erhaltenen Krystalle durch Titration des Jods mit Thios. in einer abgewogenen Menge der Subtanz, die genau mit einander übereinstimmten, ergaben: 63 % J theor. 63,7 %. Sehr schöne Krystalle und bessere Analysen erhielt ich, wenn ich eine in der Wärme gesättigte Jodlösung mit annähernd der berechneten Menge NH_4J erwärmte und langsam auf dem erkaltenden Wasserbade abkühlen ließ. Nach mehreren Stunden schieden sich schöne, große, blauschwarze Krystalle ab, deren optische Untersuchung auf rhombische Krystalle schließen ließen;

[1]) l. c.

eine genaue Untersuchung war nicht möglich, da die Krystalle unter dem Mikroskop ihr Jod verloren und sich vollständig veränderten. Mehrere Analysen ergaben übereinstimmend: 64 % Jod statt theor. 63,7 %. Von diesem NH_4J_3 wurde dann einerseits, um seinen Dissoziationsdruck festzustellen, mehrere Portionen mit reinem Benzol einige Tage geschüttelt und wieder Benzol zugesetzt und geschüttelt; die erhaltenen Werte 0,55 und 0,56 stimmten mit dem früher gefundenen 0,58 genügend überein. Der Wert wurde durch Titration von 5 ccm der Lösung mit 0,01 n. Thios. kontrolliert. Ferner wurden aber mehrere Versuche in der Weise angesetzt, daß NH_4J_3 mit gesättigter Benzollösung längere Zeit geschüttelt wurde, ohne daß eine Jodabnahme zu bemerken war. Spuren von Wasser verderben auch diese Versuche, weil NH_4J durch Wasser leicht zersetzlich ist; es wurden deshalb auch hier zugeschmolzene Flaschen angewendet.

Von Ammonium ist also nach diesen Versuchen bei 25° nur NH_4J_3 beständig, und sein relativer Joddruck ist bei dieser Temperatur $\frac{0{,}58}{10{,}94} = 0{,}053$ desjenigen des reinen Jods bei 25°.

Für die Flaschen war nach vielem Ausprobieren schließlich folgende Form (siehe Fig. 1 folg. S.) beibehalten worden, für deren Wahl folgende Gründe sprachen. Die Flasche muß für wiederholtes Abschmelzen und Öffnen einen langen Hals haben; in diesem Hals setzt sich aber leicht der Bodenkörper fest und verstopft einerseits die Mündung und geht andererseits für die Reaktion verloren.

Daher wurde (siehe Fig. 1) ein bis auf den Boden reichender Einsatz verwendet, der aus einem vom Glasbläser jedem Flaschenhals eingepaßten dünnwandigen, unten geschlossenen Röhrchen bestand, das oben abgespitzt war und beim Öffnen der Flasche leicht herausgezogen werden konnte.

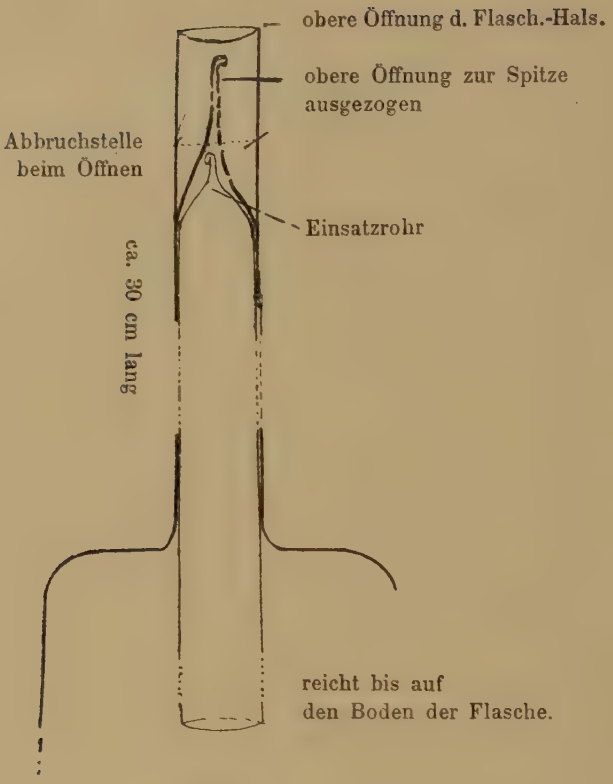


Fig. 1.

Rubidium Polyjodide.

RbJ_3 stellte ich mir nach den Angaben von Wells[1]) durch Auflösen von 5,5 g RbJ auf je 6 g Jod in wenig Wasser in der Hitze dar. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich wie das auch Wells beobachtet hat, stufenförmig angeordnete rhombische Krystalle ab, die bei der Analyse 53,6 % Jod ergaben statt 54,5 %. Unter dem Mikroskop waren Spuren von quadratischen

[1]) Z. f. anorg. Ch. **1**, 442.

Würfeln zu erkennen, die Jod einschlossen und wohl geringe Mengen RbJ waren.

Es wurde nun RbJ_3 mit reinem Benzol und an Jod gesättigte Benzollösungen mit großen Mengen RbJ geschüttelt. Tabelle XIII enthält die gefundenen Werte, die zeigen, daß in beiden Fällen zu demselben Wert für den Dissoziationsdruck von RbJ_3 gelangt wurde. Derselbe beträgt, wie die Tabelle zeigt, 0,27, ist also nur halb so groß als der von NH_4J_3.

Tabelle XIII.

Tension von RbJ_3 gegen RbJ.

Dauer in Tagen	RbJ g	Benzol cm^3	cm^3 Thios. 0,1 n auf 1 cm^3 bei Beginn	am Ende
14	8,00	65	10,8	0,27 [1])
20	6,00	30	10,9	0,25
30	0,78	65	0,85	0,266 [1])
34	3,2	45	3,15	0,27
Dauer in Tagen	RbJ_3 g	Benzol cm^3		
14	1,6	15	0,0	0,267 [1])
10	6,2	15	0,0	0,26

[1]) tritriert mit 0,01 n Thios.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß 4,13 g RbJ ca. 4,4 g Jod aufnimmt, was der Bildung von RbJ_3 entspricht.

Grade beim Rubidium war die Reaktionsdauer eine so lange, daß oft mehrere Tage konstant gebliebene Werte sich schließlich doch änderten, sodaß viele Kontrollversuche nötig waren. Es kam hier vor, daß nach zwei Monaten die Jodaufnahme aufhörte, ohne eine vollständige Umwandlung in das Polyjodid bewirkt zu haben. Diese Umwandlung wurde erst dann erzielt, nachdem das Polyjodid, das im Klumpen am Boden der Flasche lag, nochmals zermalmt und von neuem mit Jod geschüttelt wurde. Daran lag es, daß die Versuche hier nicht so systematisch durchgeführt werden konnten, wie bei den anderen Körpern.

Bei wiederholtem Jodzusatz zu RbJ_3 zeigte sich ein sehr gut sich einstellender, immer wiederkehrender Gleichgewichtsdruck von 6,90; die bei diesem Drucke aufgenommene Jodmenge betrug stets mehr als ein Mol J_2 pro Mol RbJ_3, sodaß die Bildung von RbJ_7 unter Überspringung von RbJ_5 wahrscheinlich war.

Derselbe konstant bleibende Druck ergab bei 3 verschiedenen anderen Versuchen die Werte:

6,92 6,91 6,80 Mittel: 6,88.

Bei weiterem Jodzusatz steigt dann der Titer und macht wieder Halt bei in verschiedenen Versuchen mit folgender Genauigkeit auftretenden Werten:

7,97 7,76 7,86 Mittel: 7,89.

Als dieser Wert erreicht worden war, wurden in mehreren Fällen Analysen gemacht und zwischen RbJ_7 und RbJ_9 liegende Werte gefunden, sodaß der letzte Titer als der dem Gleichgewichte $RbJ_7 : RbJ_9$ entsprechende angenommen

wurde. Die analysierten Körper wurden mit Jod weiter geschüttelt und die weitere Jodaufnahme entsprach der Bildung von RbJ_9.

Beim Behandeln des so erhaltenen RbJ_9 mit Benzol unter den früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln wurde das erste Mol Jod bei einer Tension abgegeben, die bei 3 Versuchen folgende Werte zeigte:

7,85 8,20 7,88 Mittel: 7,96.

Die Werte stimmen nicht so gut überein, wie in den anderen untersuchten Fällen und stellten sich, wie schon erwähnt, außerordentlich langsam ein; trotzdem machten sie sich deutlich als Haltepunkte bemerkbar, und auch die zweite Tension 6,97 blieb beim Abbau bei wiederholten Benzolzusätzen konstant, was mit dem früher erhaltenen Wert 6,88 genügend übereinstimmt. Daß diese zweite Tension dem Übergang von RbJ_7 in RbJ_3 entspricht, war nach allen bisher gemachten Erfahrungen zu vermuten; genaue Berechnungen waren hier deswegen nicht anzustellen, weil diese Versuche Monate lang gedauert hatten, wodurch wiederholtes Umfüllen in neue Flaschen nötig war (wenn nämlich die Hälse zu kurz geworden waren).

Es schien daher nötig, noch einen ausschlaggebenden Versuch zur Prüfung obiger Annahmen anzustellen. Zu diesem Zwecke wurden auf RbJ_5 resp. RbJ_7 resp. RbJ_9 berechnete Mengen von RbJ und Jod in geschlossenen Röhren zusammengeschmolzen, die Röhren zertrümmert und der fein gepulverte Inhalt mit Benzol geschüttelt, nachdem Analysen verschiedener Portionen gleichmäßige Durchmischung der Schmelzen angezeigt hatten. Es stellten sich nach genügend langem Schütteln in den Flaschen mit RbJ_5 und RbJ_7 der Druck von 6,95 resp. 6,93 ein, was den früher erhaltenen Resultaten entspricht und

von neuem beweist, daß RbJ_3 ohne Bildung von RbJ_5 in RbJ_7 übergeht, also RbJ_5 bei 25 ° nicht existiert. RbJ_9 zeigte die Tension 8,18.

Der Mittelwert aus sämtlichen Bestimmungen ist somit für die Tension $RbJ_7 : RbJ_3$ bei Berücksichtigung sämtlicher erhaltener Werte **6,95** und für den Übergang von RbJ_9 in RbJ_7 **8,01.**

Sehr interessant war bei diesen letzten Versuchen, daß sich nicht sofort die Gleichgewichtskonzentration im Benzol einstellte, sondern eine bedeutend höhere, die erst bei mehrtägigem Schütteln sich auf die oben angegebenen Werte einstellte und dann konstant blieb. Es beweist das, daß die Polyjodide bei ihrem Schmelzpunkt stark dissoziiert sind, und daß beim schnellen Erstarren der Schmelze die Dissoziation nicht schnell genug zurückgeht, sondern hängen bleibt, wie das auch Sackur[1]) bei den Cu-Znlegierungen beobachtete.

Caesium-Polyjodide.

Aus dem Caesiumjodid, das Kahlbaum direkt für mich in reinster Form hergestellt hatte, stellte ich nach den Angaben von Wells[2]) Trijodid dar, einen sehr beständigen, prachtvolle Krystalle bildenden Körper; ferner das Pentajodid, das aber keine so guten Krystalle und auch etwas schwankende Analysen lieferte, wie das auch Wells angibt. Beide Körper wurden mit Benzol geschüttelt und bei CsJ_3 der minimale Joddruck von 0,0338 festgestellt, d. h. 10 ccm der Benzollösung ververbrauchten 3,38 ccm einer 0,01 n. Thios. Lösung. Es

[1]) Habilitationsschrift (1905) Breslau.

[2]) Z. f. anorg. Chem. **1**, 85.

gelang, denselben Druck auch durch Schütteln von CsJ mit einer Benzollösung vom Titer 2,78 (auf 0,1 n. Thios. ber.) zu erhalten.

Das CsJ_5 zeigte einen Joddruck von 1,68. Beim Hinzufügen von Jod zu CsJ_3 stellte sich ebenfalls, wenn auch nur sehr langsam, der konstant bleibende Druck 1,71 ein.

Sowohl CsJ_3 wie CsJ_5 wurden mit gesättigten Benzollösungen behandelt, wobei eine Jodaufnahme entsprechend der Bildung CsJ_9 festgestellt wurde, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Tabelle XIV.

Jodaufnahme durch CsJ_5

Dauer in Tagen	CsJ_5	Benzol cm^3	cm^3 0,1 Thios. auf 1 cm^3 d. Lösg.	Bemerkungen
0	4,678 g (= 6,0 mol)	91	9,93	91 ccm Benzol 9,93
				„ „ „ 6,73
3			8,27	91 ccm 3,2 = 29,0 aequiv. J_1
7			8,0	minus bei Titr.verbr. 4,8 aequiv. J_1
12			7,7	24,2 aequiv. J_1
30			6,73	entspricht: 12,1 mol J_2 auf 6,0 mol CsJ_5.

6,0 mol CsJ_5 haben 12,1 mol J_2 aufgenommen
1 Mol CsJ_5 also 2,02 Mol J_2 = CsJ_9.

Tabelle XV, XVI. Jodaufnahme durch CsJ_3.

Dauer in Tagen	CsJ_3 g	Benzol resp. Jod	ccm 0,1n Thios. auf 1 ccm d. Lösg.	Jodaufnahme durch den Bodenkörper
0	6,8	50 cm^3	10,32	
60	(=13,2 mol)		**5,62**	50·4,70 aequiv. = 23,5 aequiv. J_1
0		50 cm^3	10,78	
12			**5,63**	50·5,15 „ = 25,7 „ „
0		50 cm^3	10,53	
8			6,08	50·4,45 „ = 22,2 „ „
0		2,77 g Jod	9,10	1,10 g Jod = 8,6 „
7				
0		1,00 g Jod	10,4	0,3 „ „ = 2,4 „
6				82,4 aequiv. J_1
				Mithin: 41,2 mol J_2
				auf 13,2 „ CsJ_3
				Also auf 1 mol CsJ_3
				3,1 „ $J_2 = CsJ_9$
0	6,9 g	ca. 90 cm^3	9,96	
8			**5,67**	
0		30 cm^3	10,28	
13			**5,60**	
0		100 cm^3	10,28	
6			7,91	
0		2,5 g J.		
13			8,12	

In dem einen Falle (Tabelle XIV) war gleich von Anfang an soviel Jodlösung hinzugefügt worden, daß die Lösung als die für CsJ_9 nötige Menge herausgenommen war, noch über dem Gleichgewichte lag, in den beiden

Tabelle XVII.
Jodabgabe durch CsJ_9.

	Tage des Schüttelns	CsJ_9	Benzol cm^3	Titer nach dem Schütteln	Abgegebene Jodmenge
1. Versuch.	0	11,8	30 ccm		
	2	= 9,27	4,41n	5,63	30 cm^3 1,22 = 3,7 aequiv. J_1
	5			5,65	
	0		2r. Benzol		
	2			5,63	
	0		15 „		
	2			5,65	
	0		15 „		72 „ 5,63 = 40,5 „ „
	2			5,63	beim Titer 5,63: 44,2 aequiv. J_1
	0		15 „		
	2			5,62	
	0		15 „		
	2			5,61	
	0		15 „		
	3				
	4			2,70	15 cm^3 2,7 = 4,1 „ „
	0		15 „		
	2			1,69	
	0		10 „		
	3			1,69	35 „ 1,69 = 5,9 „ „
	0		10 „		
	4			1,68	
	0		38 „		
	2			0,62	
	5			0,62	38 „ 0,62 = 2,2 „ „
	0		30 „		
	3			0,09	30 „ 0,09 = 0,3 „ „
					56,7 aequiv. J_1

9,27 mol CsJ_9 geben 56,7 aequiv. J_1 ab. 1 Mol also 3 Mol J_2.

entspricht 7,21 g Jod

Tabelle XVIII.

Jodabgabe durch CsJ_9.

	Tage des Schüttelns	CsJ_9	Benzollsg.	Titer nach dem Schütteln	
2. Versuch.	0	4,96 g	10 cm³		
	5		10,15	**5,72**	
	0		8 cm³		
	2		4,4	**5,63**	
	0		10 cm³		
	5		4,4	**5,65**	
	0		15 cm³		5,65
	2		2,94	**5,63**	
	0		8 cm³		
	2		0,0	**5,64**	
	0		8 cm³		
	2		0,0	**5,65**	
	0		8 cm³		
	2		0,0	5,42	
	0		5 cm³		
	6		0,0	4,12	
	0		5 cm³		
	3		0,0	3,06	
	0		3 cm³		
	1,0		0,0	2,72	
	0		10 cm³		
	4		0,0	1,69	

anderen Fällen (Tabelle XV und XVI) stellte sich bei mehreren Jodzusätzen ein Druck ein, der um weniger als 1 % um den Mittelwert 5,63 schwankt. Dieser entspricht einer Lösung, die mit CsJ_9 im Gleichgewicht ist. Daß CsJ_7 nicht existiert, geht aus allen diesen Versuchen

hervor. Es war jedoch sehr befremdlich, daß in Tabelle XV beim ersten Jodzusatz zu CsJ_3 der nicht zur Bildung von CsJ_5 genügen konnte, sich gleich der CsJ_9-druck einstellte und nach 2 Monate langem Schütteln sich nicht änderte, obgleich doch andererseits CsJ_5 aus CsJ_3 bei der Tension 1,7 entstanden war und sich bei derselben Tension in CsJ_3 verwandelt hatte.

Beim Abbau (Tabelle XVII und XVIII) unter Hinzufügen von Benzol war zu erwarten, daß 2 Mol J_2, also die dem Übergange von CsJ_9 in CsJ_5 entsprechende Menge Jod unter der Tension 5,63 abgegeben werden würde und sich dann der Druck CsJ_5 gegen CsJ_3 von 1,7 einstellen würde. Nun zeigte sich aber, daß 1 Mol CsJ_9 mehr als 2 Mol J_2 unter der sich sehr genau einstellenden konstanten Tension von 5,63 abgab. Es war also mehr Jod, als dem Übergange von CsJ_9 in CsJ_5 entsprechen würde, bei dieser Tension abgegeben worden und erst dann stellte sich die auch bei mehreren Benzolzusätzen konstant bleibende Tension 1,7 ein (S. Tab. XVII), die bei weiterem Benzolzusatz schließlich auf den Trijoddruck zu sank, als die den Übergang von CsJ_9 in CsJ_3 entsprechende Jodmenge abgegeben war. Aus dieser Beobachtung und der schon vorhin erwähnten Tatsache, daß beim Aufbau aus CsJ_3 (Tabelle XV) schon der Druck 5,63 sich eingestellt hatte, als noch nicht genügend Jod zur CsJ_5-bildung vorhanden war, geht hervor, daß CsJ_9 unter dem Druck 5,63 direkt in CsJ_3 übergeht. Das ist so zu erklären, daß der Übergang von CsJ_9 in CsJ_3 sehr schnell vor sich geht, so daß die diesem Übergange entsprechende Tension zuerst zum Ausdruck kommt, und erst wenn alles CsJ_9 verschwunden ist, kann der Druck von CsJ_5 gegen CsJ_3 sich einstellen.

Aus thermodynamischen Gründen muß nun die Arbeitsleistung beim Übergange von CsJ_9 in CsJ_3 unabhängig sein von dem Wege, auf dem sie erfolgt. Es muß

also berechenbar sein, mit welchem Druck CsJ_9 in CsJ_5 übergeht unter Zugrundelegung der oben erhaltenen Resultate.

Ostwald hat in seinem Lehrbuch aus dem zweiten Hauptsatz eine Gleichung abgeleitet, welche zwischen den Tensionen von Hydraten bestehen muß. Geht nämlich ein Hydrat mit m Wasser in ein solches mit n Wasser bei der Tension p_{mn} über, dieses in eines mit r Wasser bei der Tension p_{nr}, und sei p_{mr} der Druck, bei dem das m-fache Hydrat neben dem r-fachen beständig ist, so muß die Gleichung bestehen:

$$(m - n) \lg p_{mn} + (n - r) \lg p_{rn} = (m - r) \lg p_{mr}.$$

Bei uns ist $m = 4$, $n = 2$, $r = 1$, wenn wir statt Wassermolekülen Jodmoleküle setzen,

$$\text{also } m - n = 2,\ n - r = 1,\ m - r = 3,$$

ferner ist: $p_{mn} = x$ der Druck $CsJ_9 : CsJ_5$, den wir berechnen wollen; $p_{nr} = 1{,}69$, die Tension $CsJ_3 : CsJ_5$, $p_{rm} = 5{,}63$, die Tension $CsJ_8 : CsJ_9$.

Setzen wir diese Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$2 \lg x + \lg 1{,}69 = 3 \lg 5{,}63$$

oder:

$$\lg x = \frac{3 \lg 5{,}63 - \lg 1{,}69}{2},$$

woraus sich berechnet:

$$x = 10{,}27$$

d. h. CsJ_9 müßte in CsJ_5 beim Druck 10,27 übergehen, also bei einem Druck, der fast so groß ist, wie der über reinem Jod.

Ich stelle zum Schluß kurz die für die verschiedenen relativen Joddrucke erhaltenen Werte zusammen, wie sie der Größe nach aufeinander folgen:

$CsJ_3 : CsJ = 0{,}00331$
$RbJ_7 : RbJ = 0{,}0256$
$NH_4J_3 : NH_4J = 0{,}053$
$CsJ_5 : CsJ_3 = 0{,}155$
$CsJ_9 : CsJ_3 = 0{,}514$
$KJ_7 : KJ_3 = 0{,}611$
$RbJ_7 : RbJ_3 = 0{,}63$
$RbJ_9 : RbJ_7 = 0{,}732$
Jod $= 1$

Diese Tensionen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den kryohydratischen Temperaturen insofern, als ebenso wie diese einen von den Mengenverhältnissen der erstarrenden Körper unabhängigen Temperaturpunkt darstellen und deshalb Kryohydrate zur Herstellung konstanter niedriger Temperaturen besonders geeignet machen, ebenso stellen die Tensionen niedrige Drucke dar, die sich konstant erhalten, solange die beiden Körper nebeneinander vorhanden sind, die die betreffende Tension bei ihrem Übergang ineinander erzeugen. Die dissoziierenden Polyjodide bilden nun eine ganze Skala solcher konstanter Joddrucke und können überall da geeignete Verwendung finden, wo es sich um solche handelt. Ich denke hierbei an die Arbeiten von Dony-Hénault[1]), der durch Innehalten bestimmter Zersetzungsspannungen bei der Entwickelung von Chlor, also indem er den Druck variierte, unter dem Chlor sich an der Anode entwickelt, die Chlorierung von organischen Körpern stufenweise leiten konnte, und indem er auf dieselbe Weise den Sauerstoffdruck geeignet wählte, die Oxydation von Alkohol beim Aldehyd Halt machen lassen konnte.

Wir sind vermittels der Polyjodide ebenso imstande, Joddrucke in den durch die obigen Zahlen angegebenen Intervalle zu variieren.

1) Zeitschr. f. Electroch.

Konzentrierte Lösungen von Jod und Jodkalium in Wasser.

Bei der Untersuchung der Kaliumpolyjodide auftretende Unregelmäßigkeiten infolge des Eindringens von Wasser in die Flaschen veranlaßten mich die Löslichkeit von Jod in sehr konzentrierten Jodkaliumlösungen und die von KJ in starken Jodlösungen zu untersuchen, um das Optimum der Polyjodidbildung in der Lösung, d. h. den größten Wert des Verhältnisses J : KJ festzustellen und die Konzentration an Jod und Jodkalium, die diesem Verhältnis entspricht.

Bei den großen Mengen von KJ und Jod, die ich bei meinen Benzolversuchen immer angewendet hatte, konnten geringe Wassermengen, wie sie durch den Stopfen in die Flaschen eindringen, nur gesättigte Lösungen bilden, und ich konnte aus den Konzentrationsverhältnissen, die sich in wässrigen Lösungen einstellen, bei gewissen Unregelmäßigkeiten im Laufe der Untersuchungen beurteilen, wie weit diese durch den Einfluß von Wasser zu erklären waren.

Schon Dossios und Weith[1]) haben im Jahre 1869 festgestellt, daß die Löslichkeit von J in Jodkaliumlösungen mit zunehmenden KJ-Gehalt stark zunimmt. Für verdünnte KJ-Lösungen von 0,1 n bis 0,005 haben dann Noyes und Seidensticker[2]) gefunden, daß das Verhältnis J : KJ konstant ist, was mit den Resultaten von Jakowkin[3]) übereinstimmt, der für dieses Konzentrationsbereich eine gut stimmende Dissoziationskonstante für KJ_3 berechnen konnte.

---

[1]) Dammer Hndbch.

[2]) l. c.

[3]) l. c.

Bruner[1]) hat die Angaben von Dossios und Weith bestätigt und festgestellt, daß das Verhältnis J:KJ eine Funktion der KJ-Konzentration ist und zwar, daß

$$\frac{d\ J:KJ}{d\ KJ} > 0.$$

Seine Zahlen, sowie die von Dossios und Weith beziehen sich auf 0,06—0,765 n KJ-Lösungen; ich habe von 1,9 bis 5,5 n KJ-Lösungen untersucht und solche, die KJ als Bodenkörper hatten und wechselnde Mengen Jod enthielten. Die Tabelle XIX zeigt die erhaltenen Werte, die ersten sind von Bruner, Weith und Dossios aber auf Normalität umgerechnet, um ihre Werte, die teils in Prozentgehalt in g teils in Normalität angegeben waren, mit den meinigen vergleichbar zu machen:

Tabelle XIX.

Löslichkeit von Jod in KJ-Lösungen.

		n KJ	n J Atome	KJ : J	
No.	1.	0,06	0,06	1 : 1	
„	2.	0,12	0,125	1 : 1,04	Bruner
„	3.	0,24	0,25	1 : 1,04	Bruner
„	4.	0,36	0,39	1 : 1,08	Bruner
„	5.	0,48	0,545	1 : 1,08	Bruner
„	6.	0,60	0,7	1 : 1,16	Bruner
„	7.	0,665	0,78	1 : 1,17	Dossios u. Weith
„	8.	0,718	0,88	1 : 1,23	Dossios u. Weith
„	9.	0,765	0,95	1 : 1,24	Dossios u. Weith
„	10.	1,91	3,29	1 : 1,72	Hamburger
„	11.	2,85	5,45	1 : 1,92	Hamburger
„	12.	4,51	11,52	1 : 2,55	Hamburger
„	13.	5,36	17,12	1 : 3,19	Hamburger
„	14.	5,55	17,16	1 : 3,1	Hamburger

1) Zeit. f. physik. Ch. **26.** 150.

Tabelle XX.

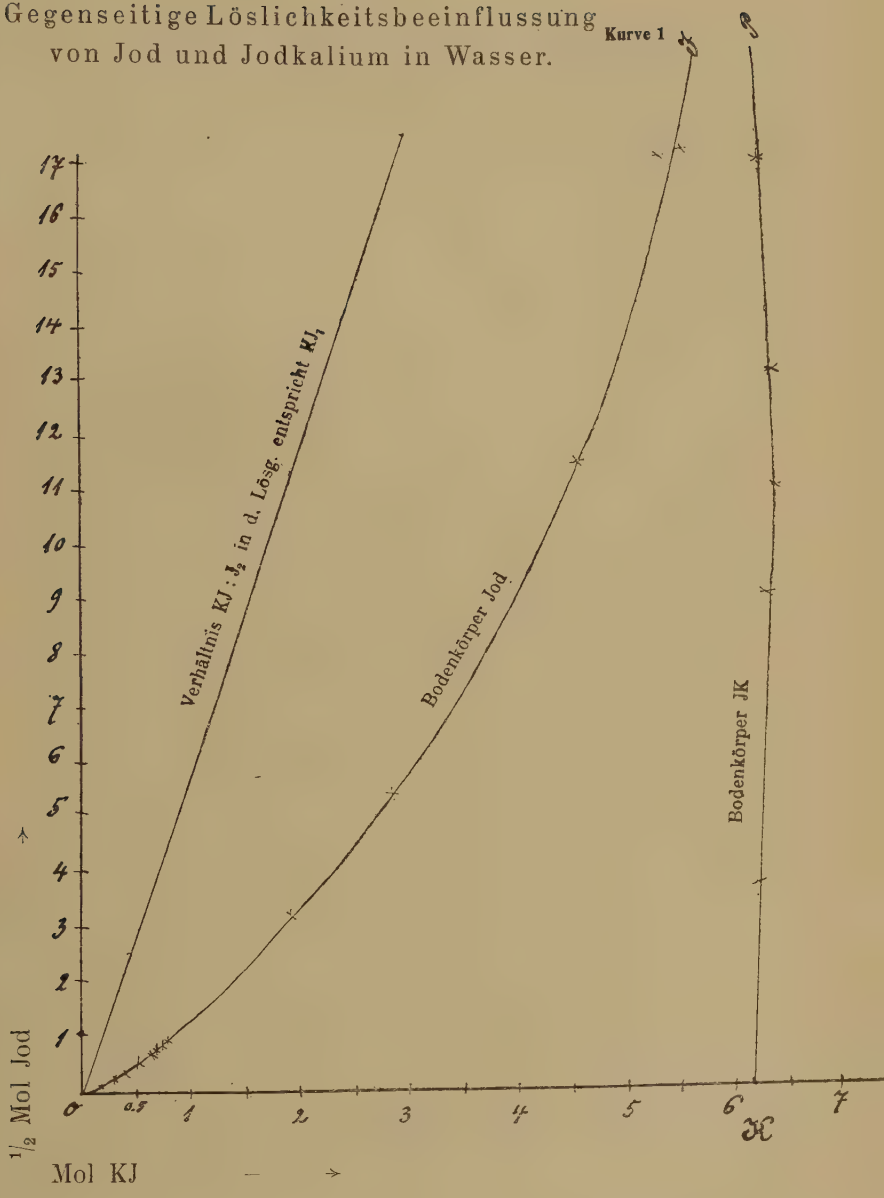
Löslichkeit von KJ in Jodlösungen.

„ 15.	n KJ	nJ Atome	KJ : J
„ 16.	6,15	0,00	
„ 17.	6,23	3,64	1 : 0,585
„ 18.	6,40	11,11	1 : 1,735
„ 19.	6,36	13,16	1 : 2,07
„ 20.	6,33	13,2	1 : 2,08
„ 21.	6,24	17,03	1 : 2,73

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, daß Jodkaliumlösungen verschiedener Konzentrationen mit Jod gesättigt wurden. Zu diesen wurde dann Jodkalium bis zur Sättigung hinzugefügt. Die Lösungen waren tief dunkelblau und zeigten perlmutterartigen Schimmer; sie waren vollkommen undurchsichtig, so daß mit dem Auge nie festgestellt werden konnte, ob Bodenkörper vorhanden war. Die spezifische Gewichtsbestimmung der Lösung 1 : 3,10 (S. Tab. XIX No. 14) ergab den außerordentlich hohen Wert von 2,75. Zur Titration wurde 1 ccm in einer auf Auffüllen geaichten Pipette in einen 10 ccm Kolben gebracht und nach Hinzufügen einer abgewogenen Menge Jodkalium, um das Ausfallen von Jod zu verhindern, mit Wasser aufgefüllt. Dazu ist bei an Jod sehr konzentrierten Lösungen, wie aus der Kurve ersichtlich, oft viel mehr KJ nötig, als die Lösung enthält. Im ungünstigsten Falle, wo das Konzentrationsverhältnis KJ : J = 5,3 : 17,6 n war, war durch Verdünnen auf das 10 fache Volumen die Lösung 1,76 n an Jod und 0,5 n an KJ. Eine 1,76 n Lösung ist aber nur in einer an Jodkalium ca. 1,5 n Lösung möglich. Es mußte also mindestens doppelt soviel Jodkalium hinzugefügt werden, als die Lösung enthielt, um das Jod in Lösung zu halten.

Titriert wurde dann in 1 ccm dieser Lösung zuerst das Jod mit Thiosulfat und dann das gesamte Jodion mit

Gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Jod und Jodkalium in Wasser.



Silbernitrat. Es wurden natürlich immer mehrere Titrationen von jeder Lösung gemacht und gute Übereinstimmung gefunden. Der Jodgehalt war direkt aus der verbrauchten Thiosulfatmenge berechenbar, also recht genau bestimmbar. Die KJ-Konzentration berechnete sich aus der Anzahl Mol verbrauchten $AgNO_3$ minus (Mol. verbr. Thios. + Mol zugefügten KJ).

Die Versuchsfehler liegen hier einerseits in der Pipettierung von so ungeheuer konzentrierten Lösungen, wo schon dadurch, daß man nicht nur bis zur Marke aufsaugt, sondern etwas höher und dann abfließen läßt, die Benetzung über der Marke ein Fehler bedingt. Andererseits liegen sie für die Jodkaliumbestimmungen in dem Umstande, daß sie als Differenz der zwei großen Zahlen: Gesamt-Jodionkonz. minus (Jodkonz. + hinzugewogenes Jodkalium) bestimmt wird. Anwendung von geeigneten Pipetten und Bestimmung von J und KJ in getrennten Portionen hätten diese Fehler stark reduziert; mir lag aber ursprünglich nur an einem Überblick über die Verhältnisse, so daß ich mich mit den bei sorgsamen Arbeiten auf obige Weise erhaltenen Resultaten begnügte.

Tabelle XX Seite 54 enthält die Löslichkeit von Jodkalium in verschieden konzentrierten Jodlösungen bei 25°.

Zunächst bestimmte ich die Löslichkeit von KJ in Wasser, da die vorhandenen Bestimmungen von Mulder und von Coppet[1]), die Gramm KJ in 100 g Wasser angeben, für mich nicht verwendbar waren, da ich die Normalität einer gesättigten Lösung kennen mußte. Aus alten spezifischen Gewichtsbestimmungen starker Jodkaliumlösungen von Kremers[2]) und den Zahlen von Mulder berechnete sich eine mit der von mir bestimmten, gut übereinstimmende Löslichkeit.

[1]) Landoldt Börnstein.
[2]) Pogg. Ann. (1859) 115.

Eine bei 25° gesättigte KJ-Lösung ist 6,15 n. an KJ, enthält also 1002 g im Liter Lösung.

Tragen wir die Werte der Tabellen in ein Koordinatensystem ein (Kurve 1 S. 55), dessen Abcissen den KJ-Gehalt und dessen Ordinaten den Jodgehalt der Lösungen darstellen, so stellt die Kurve OJ die Löslichkeitskurve von Jod bei steigendem Zusatz von Jodkalium und PK die Löslichkeitskurve von Jodkalium bei Zusatz von Jod dar. Längs OJ ist Jod Bodenkörper, längs OP Jodkalium.

van't Hoff hat in seinen Vorlesungen über die Bildung und Spaltung von Doppelsalzen die Verhältnisse ausführlich behandelt, die hier eintreten können, wenn die beiden Körper, die ihre Löslichkeit gegenseitig beeinflussen, eine Verbindung mit einander bilden. Ich entlehne seinen Ausführungen folgendes: Entweder die Löslichkeitskurve **Da** (siehe Fig. 2) der Verbindung schneidet die der Einzelsalze **JF** und **KF** bei der Versuchstemperatur, dann stellen ihre beiden Schnittpunkte **1** und **2** Lösungen dar, die an der Verbindung und je einem der beiden Bestandteile gleichzeitig gesättigt ist. Längs **1 2**, ist dann die Verbindung Bodenkörper neben der Lösung. Liegt die Löslichkeitskurve der Verbindung im Gebiet der an Einzelsalz übersättigten Lösungen, wie **Db**, so ist Doppelsalz neben Einzelsalz mit Wasser nicht beständig und zerfällt in die Einzelsalze. Geht die Doppelsalzkurve durch **F**, so ist mit einer Lösung dieser Zusammensetzung die Verbindung und beide Bestandteile im Gleichgewicht. Das ist nur bei einer bestimmten Temperatur möglich; denn wir haben 3 Bodenkörper, also 3 feste Phasen, Lösung und Dampf, das sind 5 Phasen, und 3 unabhängige Bestandteile: Wasser und die beiden Komponenten der Verbindung, mithin keine Freiheit, ein invariantes System. Da das Überschreiten dieser Temperatur im einen oder anderen Sinne, entweder Umwandlung der Verbindung in

die Bestandteile verursacht, wenn nämlich die Löslichkeitskurve der Verbindung nach **Db** rückt, oder Umwandlung der Bestandteile in die Verbindung, wenn die Kurve nach **Da** rückt, so nennt van't Hoff diese Temperatur die Umwandlungstemperatur. Bei dieser Temperatur ist die Verbindung zwar mit ihren Bestandteilen und deren

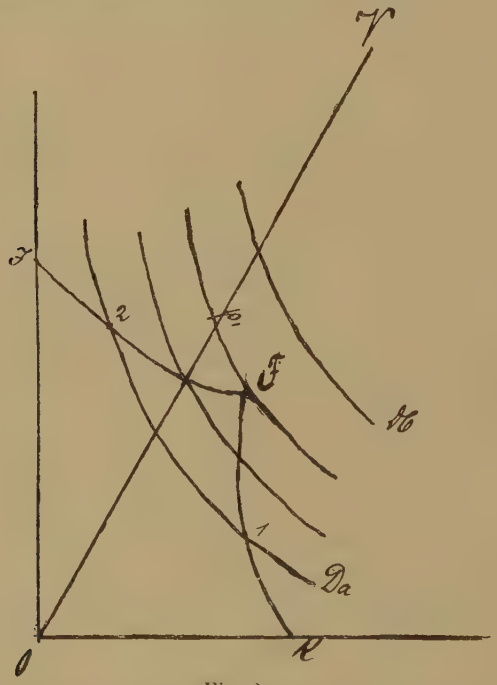


Fig. 2.

gesättigter Lösung beständig, nicht aber mit Wasser allein. Der Punkt, der diesem Verhältnis entspricht, liegt bei der Umwandlungstemperatur in **p**; hier findet aber Übersättigung an einer Komponente statt, diese scheidet sich aus und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich längs **pF** bis **F** erreicht ist.

Beständig ist ein Doppelsalz nur bei Temperaturen, für die **p** unterhalb **JFK** liegt. Diese Möglichkeit tritt bei

der Temperatur ein, für die der Schnittpunkt der Doppelsalzkurve mit Kurve **FJ** auf der Graden **OV** liegt, wenn **OV** Lösungen sind, deren Zusammensetzung gleich der Verbindung ist. Auch dieser Fall kann nur bei einer bestimmten Temperatur eintreten. Wir haben hier zwar nur 4 Phasen: Verbindung und eine Komponente als Bodenkörper, also zwei feste Phasen, Lösung und Dampf und drei Bestandteile, also eine Freiheit, aber über diese ist durch die festgelegte Konzentration, die gerade der Zusammensetzung der Verbindung entsprechen muß, verfügt. Meyerhoffer[1]) nennt das Temperaturintervall zwischen dieser letzten Temperatur und der Umwandlungstemperatur das Umwandlungsintervall, weil innerhalb desselben die Verbindung sich unter Ausscheidung eines Bestandteiles umwandelt, bis sie bei der Umwandlungstemperatur ganz zerfällt. Das Umwandlungsintervall ist um so größer, je verschiedener die Löslichkeit der beiden Komponenten der Verbindung ist, da dann **F** weit von **OV** abrückt. In unserem Falle ist das nun in hohem Grade der Fall, da Jod in reinem Wasser minimal löslich ist, nach Noyes 0,00134 n. also 1/6000 so löslich als das Jodkalium, was allerdings dadurch etwas kompensiert wird, daß die Löslichkeitsbeeinflussung des Jods durch Jodkalium, wie die Kurve zeigte, eine außerordentlich große ist; die Löslichkeit von KJ durch Jodzusatz wird hingegen nur wenig beeinflußt. Sie wird erst etwas erhöht, bei Jodzusatz, dann aber erniedrigt; vielleicht bewirkt hier das Polyjodid als gleichioniger Zusatz Löslichkeitserniedrigung. Im letzten auf der KJ-Kurve bestimmten Punkte wurde durch Schütteln mit Benzol der Gleichgewichtsdruck KJ_7 : KJ festgestellt. Es ist also hier KJ_7 Bodenkörper, sodaß anzunehmen ist, daß hier die Löslichkeitskurve von KJ_7 die von KJ schneidet. Ich

[1]) Zeitschr. f. physik. Ch. **5. 9.**

möchte den Punkten der Jodkaliumlöslichkeitslinie, die im ganzen nur wenig von einander abweichen, in bezug auf ihren KJ-Gehalt nicht gar zu großen Wert beilegen, da, wie früher gezeigt wurde, die Art ihrer Bestimmung mit großen Fehlerquellen behaftet ist, die Versuchsfehler also fast mit den Schwankungen der KJ-Werte zusammenfallen.

Aus dem Kurvenbild ist deutlich ersichtlich, daß KJ_7 sich bei der Versuchstemperatur von 25° im Umwandlungsintervall befindet und die ganze Lage der Kurven zu einander deutet darauf hin, daß dieses Intervall hier ganz besonders groß ist und sich bis auf sehr niedrige Temperaturen erstreckt; da auch für diese die Möglichkeit eines Schnitts der KJ_7-Linie (siehe Kurve) mit der Löslichkeitslinie von Jod sich kaum realisieren wird. Doch wäre es vielleicht nicht unlohnend, diese Verhältnisse weiter zu studieren.

Erstarrungskurven von Jod-Jodkaliumgemischen.

Eine Methode, um zu entscheiden, ob zwei Körper eine chemische Verbindung mit einander bilden, ist die Aufnahme der Schmelz- und Erstarrungskurven von wechselnden Mengen der Bestandteile. Es ist dies eine Methode, die außerordentlich vielseitige Anwendung findet und besonders von Roozeboom, Tammann und ihren Mitarbeitern zur Entdeckung neuer Verbindungen benutzt wurde.

Ihre theoretische Grundlage ist kurz folgende:

Der Erstarrungspunkt jedes Stoffes wird durch Beimengung eines anderen erniedrigt und zwar gilt als Lösungsmittel, dessen Schmelz- oder Erstarrungspunkt erniedrigt wird, der Körper, der aus der abkühlenden Schmelze zuerst auskrystallisiert. Der Grad der Erniedrigung ist abhängig von der Schmelzwärme des Lösungsmittels und seiner Schmelztemperatur nach der van't Hoffschen Gleichung:

$$t = \frac{0{,}2\ T^2}{w},$$

wo t die molekulare Schmelzpunktserniedrigung, T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes und w die Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel ist; soweit auf diese Schmelzflüsse die Sätze für verdünnte Lösungen anwendbar sind.

Bei der Erstarrung eines Gemisches wird also bei seinem erniedrigten Schmelzpunkte das Lösungsmittel auskrystallisieren, wobei seine Schmelzwärme frei wird, sodaß von jetzt ab die Temperatur der Schmelze langsamer sinkt. Durch das Auskrystallisieren konzentriert sich die Lösung; ihr Schmelzpunkt sinkt immer tiefer bis schließlich Sättigung an gelöstem Stoff eintritt und die Lösung bei konstant bleibender Temperatur einheitlich

erstarrt. Dieser Punkt, der dem kryohydratischen Punkte wässriger Lösungen entspricht, wird eutektischer Punkt genannt und das einheitlich erstarrende Gemisch Eutektikum.

Bilden zwei Stoffe keine chemische Verbindung miteinander, so wird sich in Gemischen beider immer durch Auskrystallisieren der einen Komponente dasselbe Eutektikum ausbilden, indem von beiden Seiten der Punkt erreicht wird, wo die Schmelze an beiden Bestandteilen gesättigt ist. An diesem Punkte hat aber das System, das aus zwei Bestandteilen und vier Phasen besteht, keine Freiheit. Es kann also nur eine solche eutektische Temperatur geben. Der eutektische Punkt ist mithin der Schnittpunkt zweier Schmelzkurven. Bilden die Körper eine chemische Verbindung miteinander, so hat diese ihren eigenen Schmelzpunkt, der durch Hinzufügen jedes der beiden Bestandteile erniedrigt wird und diese Schmelzkurve der Verbindung findet nach beiden Seiten wieder in eutektischen Punkten ihren Abschluß, in deren jedem die Verbindung mit einem der Bestandteile und der Schmelze im Gleichgewicht ist. Demgemäß stellt der Schmelzpunkt der Verbindung also ein Maximum der Schmelzkurve dar.

Bestimmt man nun die Abkühlungskurven von Gemischen zweier Körper, d. h. die Änderung der Temperatur der abkühlenden Schmelze mit der Zeit, so beobachtet man, wenn das Lösungsmittel sich abscheidet, eine Verlangsamung der Abkühlung durch die freiwerdende Schmelzwärme, der manchmal Unterkühlung vorangeht. Diese Verlangsamung gibt sich auch durch einen Knickpunkt der Abkühlungskurve zu erkennen. Die Kurve verläuft jetzt weniger steil und sobald das Eutektikum sich ausscheidet, wird die Temperatur konstant und die Schmelzkurve weist einen zweiten Knickpunkt auf. Ist alles erstarrt, so sinkt die Temperatur rapide.

Trägt man die beiden Knickpunkte der Schmelzkurve in ein Diagramm ein, dessen Abcissen die Zusammensetzung der untersuchten Schmelze darstellen, und dessen Ordinaten Temperaturen sind, so erhalten wir durch Verbinden der ersten Knickpunkte, die Schmelzkurve. Diese besteht, wie wir schon feststellten, aus zwei, beim eutektischen Punkt sich schneidenden Graden, den Schmelzkurven der Bestandteile, falls diese keine Verbindung bilden. Existiert eine Verbindung, so kommt die Schmelzkurve der Verbindung hinzu, die die beiden anderen, in den beiden eutektischen Punkten schneidet. Hat sie ein ausgeprägtes Maximum, so gibt dieses die Zusammensetzung der Verbindung an.

Die Ausführung meiner Bestimmungen war folgende: Abgewogene Mengen von Jod und Jodkalium wurden in einem in der Mitte etwas verengten Rohr (Siehe Fig. 3) innig gemischt, und ein mit Asbestwolle umwickeltes Thermometer so hineingesteckt, daß der Asbestpfropfen auf der Verengung der Röhre aufsaß, und das Verdampfen von Jod hinderte. Die beim Erhitzen in den Asbestpfropfen destillierende Jodmenge war im Verhältnis zu seiner Gesamtmenge, wie durch Titration festgestellt wurde, zu vernachlässigen, da immer 20—30 g Substanz angewendet wurden. Die Bestimmungen wurden in einem großen Sandbade ausgeführt, das gut mit Asbestpapier umwickelt war, um die Abkühlung möglichst zu verlangsamen. Die Röhre mit der Schmelze wurde mittels eines Korkstopfens in ein weiteres Rohr (Siehe Fig. 3) gesetzt, um sie mit einem Luftmantel zu umgeben, und dieses bis zum Rande in das Sandbad vergraben und mit Asbestpappe zugedeckt. Die Temperatur wurde mit einem einfachen, in ganze Grade geteilten Thermometer gemessen, bei dem mit der Lupe 0,1° noch gut geschätzt werden konnten. Die Abkühlung wurde beobachtet, während die Temperatur des

Bades langsam sank. Die Schmelze wurde während des Erstarrens mit dem Thermometer oder einem Rührer

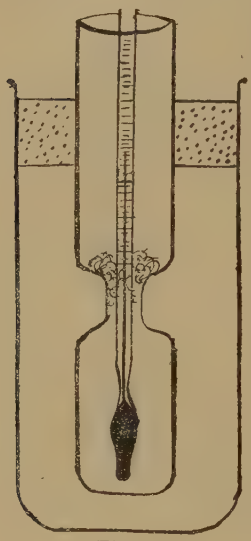


Fig. 3.

starkem Platindraht, der um das aus Thermometer gewickelt war, gerührt; trotzdem traten immer mehr oder weniger starke Unterkühlungen ein. Die Temperatur wurde pro halbe oder ganze Minute notiert und jede Kurve 3 mal aufgenommen, wobei recht gut übereinstimmende Werte für die Knickpunkte erhalten wurden. Die Dauer der Erstarrung des Eutektikums dauerte oft bis $^1/_4$ Stunde, während vor und nachher die Temperatur pro Minute um $^1/_2{}^0$ gesunken war. Ich gebe im Folgenden die Zahlen von 2 Versuchen an.

1. Gehalt: 22,3 Mol. % KJ.

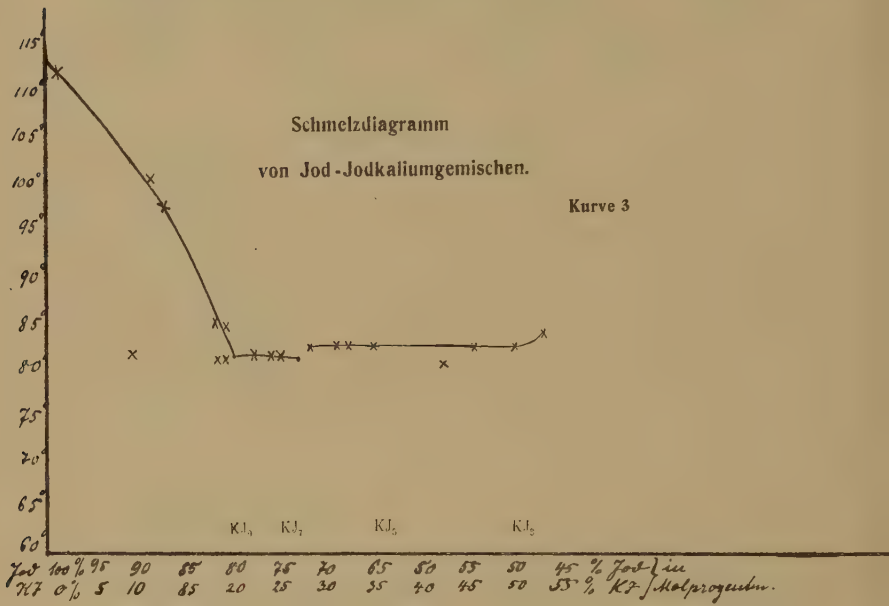
Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.
0 min.	94°	11 min.	83,5°	22 min.	81,3°	33 min.	81°
1 „	93,2°	12 „	83°	23 „	81,3°	34 „	80,7°
2 „	92,2°	13 „	82,1°	24 „	81,3°	35 „	80,5°
3 „	91°	14 „	81,5°	25 „	81,3°	36 „	80,2°
4 „	90,2°	15 „	81°	26 „	81,3°	37 „	80°
5 „	89,2°	16 „	80,9°	27 „	81,3°	38 „	79,7°
6 „	88,2°	17 „	81,1°	28 „	81,3°	40 „	78,7°
7 „	87,2°	18 „	81,3°	29 „	81,3°	42 „	77,5°
8 „	86,2°	19 „	81,5°	30 „	81,3°	44 „	75°
9 „	85,2°	20 „	81,3°	31 „	81,3°	46 „	72°
10 „	84,2°	21 „	81,3°	32 „	81,3°	47 „	69,5°

2. Gehalt: 11,1 Mol. % KJ.

Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.
0 min.	113°	15 min.	99,5°	30 min.	95,2°	45 min.	81,5°
1 „	112°	16 „	99,7°	31 „	94,7°	46 „	81°
2 „	111°	17 „	100,2°	32 „	94°	47 „	80,5°
3 „	110°	18 „	100,2°	33 „	93,5°	48 „	80,2°
4 „	109,2°	19 „	100°	34 „	92,7°	49 „	80,2°
5 „	108,2°	20 „	99,7°	35 „	91°	50 „	80,5°
6 „	107,3°	21 „	99,5°	36 „	90,5°	51 „	80,6°
7 „	106,2°	22 „	99,2°	37 „	89,2°	52 „	80,7°
8 „	105,5°	23 „	99°	38 „	88,5°	53 „	80,5°
9 „	104,7°	24 „	98,5°	39 „	87,5°	54 „	80°
10 „	103,9°	25 „	98°	40 „	86,9°	55 „	79,7°
11 „	102,9°	26 „	97,5°	41 „	85,9°	56 „	78,5°
12 „	101,2°	27 „	97°	42 „	84°	57 „	77,9°
13 „	101,2°	28 „	96,5°	43 „	83,2°	58 „	76,5°
14 „	100,2°	29 „	96°	44 „	82,2°	59 „	75°

Die Zahlen zeigen in Versuch 1 einen scharfen Haltepunkt bei 81,3°, der auch bei zwei weiteren Versuchen mit derselben Schärfe ausgeprägt war. Versuch 2 zeigt zwei Haltepunkte bei 100,2° und ca. 80,5°, die gleichfalls in mehrmaligen Bestimmungen bis auf wenige Zehntel Grad wiederkehrten. Das aus sämtlichen Versuchen zusammengestellte Schmelzdiagramm (Kurve 3) zeigt, daß zuerst, entsprechend der Theorie, eine Schmelzpunkterniedrigung des Jod auftritt. Die in diesem Interwall aufgenommenen Kurven, zu denen auch die von Versuch 2 gehört, zeigen die im Diagramm verzeichneten zwei Knickpunkte beim Anfang- und Endpunkt der Erstarrung. Das Eutektikum liegt bei ca. 80,5°. Die Zusammensetzung der Schmelze, die dem Eutektikum entspricht, ist etwas jodärmer als KJ_9, was auf die Nichtexistenz dieser Verbindung hindeutet. Wäre überhaupt

keine Verbindung zwischen KJ und J vorhanden, so müßte jetzt der aufsteigende Ast der Schmelzkurve von KJ beginnen; dafür sind nun keine Anzeichen vorhanden. Es zeigt sich aber auch kein ausgeprägtes Maximum, sondern alle Schmelzen mit



steigendem Jodkaliumgehalt erstarren bei konstanter Temperatur, die von dem früher gefundenen Eutektikum bei 80,5 ° nach und nach etwas ansteigt, bis sie kurz hinter KJ_7 entsprechenden Gemischen deutlich etwas über 82 ° liegt. Nur bei der letzten untersuchten Schmelze mit dem größten Jodkaliumgehalt wurde 83 ° gefunden. Weitere Schmelzen wurden bisher nicht untersucht, weil, wie Versuche im zugeschmolzenen Rohr gezeigt hatten, diese erst bei viel höheren Temperaturen schmelzen, sodaß im offenen Rohr das Jod wegdampfen würde. Es sind also Anzeichen dafür vorhanden, daß hier die Jodkaliumschmelzkurve anzusteigen beginnt.

Kremann[1]) hat nun in ausgedehnten Untersuchungen über die Schmelzen dissoziierender Verbindungen festgestellt, daß ihre Schmelzkurven ein mehr oder weniger abgeflachtes Maximum zeigen, das dadurch erklärlich ist, daß die Dissoziationsprodukte Schmelzpunkt erniedrigend wirken. Er hat Fälle beobachtet, wo die Schmelzkurve der chemischen Verbindung durch die grade Verbindungslinie der beiden Eutektika dargestellt wird; auch findet er oft um weniger als 1 ° von einander entfernt liegende Eutektika. So liegen beim Gemisch Trinitrobenzol + Naphthalin die Eutektika bei 71 ° und 72 °, beim m. Dinitrotoluol + Naphtalin liegt das eine Eutektikum bei 50,3 °, das andere bei 50,5 ° und das Maximum bei 50,8 °.

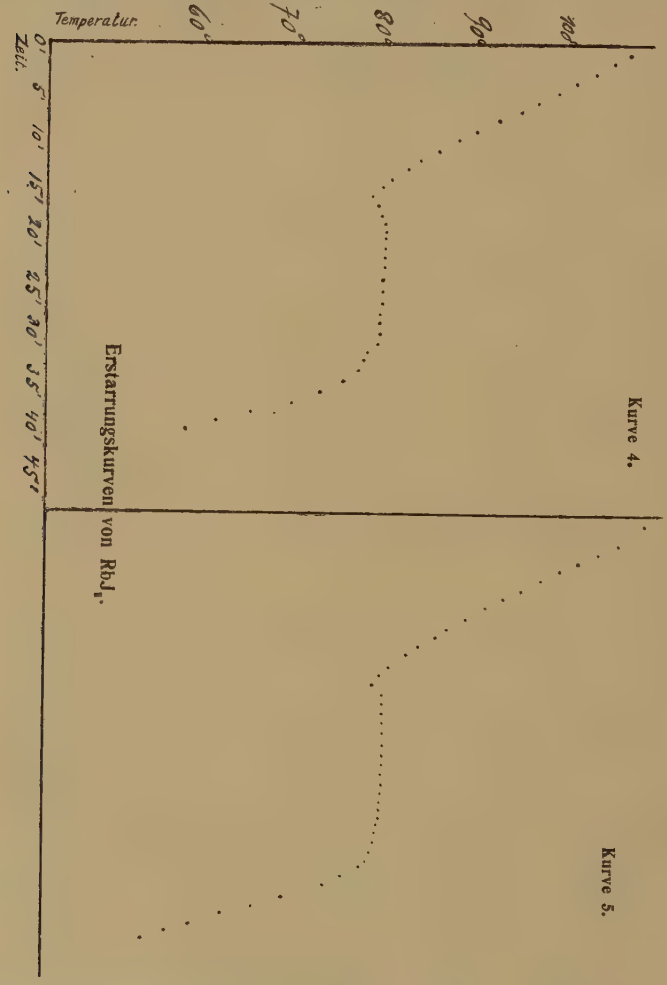
Ich nehme nun an, daß in unserem Falle 80,5 ° und 82 ° die Eutektika sind und das Maximum infolge der starken Dissoziation der Schmelze so stark erniedrigt ist, daß der Beginn der Erstarrung nur wenig über dem eutektischen Punkt liegt, so daß man nicht erwarten konnte, ihn bei den Erstarrungskurven deutlich als zweiten Knickpunkt wahrzunehmen. Über das Vorhandensein eines bestimmten Polyjodides in der Schmelze geben deshalb die Kurven keinen genauen Aufschluß. Im Hinblick auf die bei den Tensionsbestimmungen erhaltenen Resultate sei darauf hingewiesen, daß KJ_7 zwischen den beiden Eutektika liegt und die Schmelze, deren Kurventabelle durch Versuch 1 gegeben ist und die nahezu der Zusammensetzung KJ_7 entspricht, einen ganz besonders gut ausgeprägten Erstarrungspunkt bei 81,3 ° zeigt. Es liegen also Andeutungen für das Vorhandensein von KJ_7 auch hier vor.

Jedenfalls ist aber aus den Kurven ersichtlich, daß unterhalb 80 ° Jod und KJ-Gemische nicht schmelzen können.

---

[1]) Monatsh. (1904) 12, 15.

Damit sind die Schmelzpunktbestimmungen von Johnson und Wells für KJ_3, die dessen Schmelzpunkt bei 45° resp. 38° angeben, als falsch erkannt. Ich selbst



habe sogar bei meinem aus Wasser auskrystallisierenden Präparat schon bei ca. 30° Schmelzung in der Kapillare beobachtet. Ich konnte nun feststellen, daß schon geringe

Spuren von Wasser, wie sie von den hygroskopischen Polyjodiden leicht aufgenommen werden, stark Schmelzpunkt erniedrigend wirken; das Wasser spielt hier die Rolle des gelösten Stoffes. Ich konnte durch bloßes Behauchen eines Jodkalium-Jodgemisches seinen Schmelzpunkt von 80° auf 40° und tiefer herunterdrücken. Damit sind die von Johnson und Wells erhaltenen Werte erklärt.

Die Erstarrungskurven von RbJ_9 (Kurve 4, 5) zeigen einen Schmelzpunkt von 81,3°, der sich bei zwei Versuchen, wie die Kurven zeigen, sehr scharf einstellte. Erstarrungskurven von Caesiumpolyjodiden wurden nicht aufgenommen, jedoch weist die Angabe von Wells, daß alle künstlichen Gemische von der Zusammensetzung CsJ_4 bis CsJ_9 durchweg bei der gleichen Temperatur von 73° schmelzen, daraufhin, daß dort die Verhältnisse ähnlich liegen, wie beim Kalium. Der Ansicht von Wells, es sei höchst merkwürdig, daß dieser Schmelzpunkt bei 73° liege, also niedriger als der von CsJ_3 und Jod, können wir heut natürlich nicht mehr beistimmen, da wir wissen, daß ein Eutektikum immer niedriger schmelzen muß als seine Bestandteile.

Zusammenfassung.

Überblicken wir noch einmal das, was aus den vorstehenden Untersuchungen über die Beständigkeit der festen Polyjodide der Alkalien folgt, so sehen wir, wenn wir zunächst die Trijodide nach ihren aufsteigenden Jod-Tensionen ordnen, daß die Reihenfolge ist: CsJ_3 = 0,0033, RbJ_3 = 0,0256, NH_4J_3 = 0,053, und daß jedenfalls Kalium-, Natrium- und Lithium-Trijodid sich hier anschliessen, da sie bei 25° nur deshalb nicht existieren können, weil ihre Tensionen größer sind als die des reinen Jods.

Die gegenseitige Reihenfolge dieser drei hypothetischen Trijodide läßt sich vorläufig nicht feststellen. Ein Anhalt über diese Abstufung erhält man jedoch durch die Tatsache, daß Kalium bei 25° ein anderes Polyjodid KJ_7 bildet, während bei Na und Li auch dies nicht der Fall ist.

Ordnet man also die Alkalien nach der Tendenz zur Polyjodidbildung schlechthin, so ergibt sich die Reihenfolge:

$$Cs,\ Rb,\ NH_4,\ K,\ \frac{Na}{Li};$$

genau wie die Löslichkeitsreihenfolge der Chloroplatinate[1]), Alaune und anderer schwer löslicher Salze, entsprechend ihrer Ordnung im periodischen System.

Biltz und Wilke[2]), die ähnliche Erfahrungen bei der Untersuchung der Polysulfide machen, äußern sich bei den entsprechenden Überlegungen folgendermaßen: „Man kann aus der Beständigkeit jener negativen Komplexe auf eine ähnliche individuelle Beeinflussung der diesen

---

[1]) Crookes, Chem. News. 9, 37,
[2]) Ber. (1905), 123.

zugrunde liegenden einfachen negativen Bestandteile S resp. J durch die Nachbarschaft des Rb- und Cs-Atomes schliessen, wie das bei organischen Verbindungen so überaus häufig ist. Wenn hiernach durch Cs oder Rb dem Jod oder Schwefel eine größere Additionsfähigkeit induziert wird, so ist dieser Vorgang wohl mit der Aufzwingung einer Jonisierungstendenz in Parallele, ja in innere Beziehung zu bringen, wie sie Abegg und Bodlaender[1]) in ihrer bekannten Theorie annehmen."

An Stelle dieser „Induktionswirkung" der Kationen ist vielleicht folgende Betrachtungsweise vorzuziehen: Wie die Untersuchung der in wässriger Lösung sich bildenden Polyjodide gezeigt hat, entsteht im wesentlichen aus J_2 und J'-Jonen das Jon J_3', daneben jedoch noch merkliche, wenn auch geringe Mengen höherer Polyjodid-Anionen. Es ist nun keineswegs notwendig, daß sich das Kation grade mit der in größter Konzentration vorhandenen Anionenart als festes Salz abscheidet, vielmehr ist die Frage, welche Jonenkombination in fester Form austritt, lediglich eine Angelegenheit der sehr individuellen, jedesmaligen Löslichkeit, und es muß sogar ein höheres festes Polyjodid statt eines niedrigeren sich ausscheiden, wenn die Löslichkeit des höheren nur genügend viel geringer ist, als die des niederen.

Da nun die höheren Polyjodide wie wir feststellten, um so bevorzugter sich bilden, je weiter wir in der Reihe:

Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs,

fortschreiten, so heißt das nichts anderes, als dass in dieser selben Ordnung die Schwerlöslichkeit der höheren Polyjodide zunimmt. Diese Folgerung ist also nur ein weiterer Fall derselben Löslichkeitsreihen, wie sie oben für die Chloroplatinate, Alaune, Perchlorate angeführt wurden und wie sie, gemäß den Ausführungen von Abegg

[1]) Z. Anorg. Chem. **20**, 462, (1899).

und Bodlaender[1]) als inverse Löslichkeitsreihen bei starken Anionen mit zunehmend starken Kationen sehr häufig festgestellt werden können. Hiernach sind die Polyjodidionen als stark elektroaffin gekennzeichnet, und es ist bemerkenswert, daß bei den einfachen Jodiden der Alkalimetalle eine solche inverse Löslichkeitsreihe zwar eben grade erkennbar,[2]) aber viel schwächer ausgeprägt ist als bei den Polyjodiden. Daß diese durch Komplexbildung bedeutend stärkere Anionen geworden sind, steht gleichfalls im Einklang mit der Elektroaffinitätstheorie.

---

[1]) l. c.; Amer. Chem. Journ. **28** (1902), 222.

[2]) Für ca. 15° ergeben sich die Löslichkeiten:

Li	Na	K	NH_4	Rb	Cs
12,3	11,5	8,4	11,5	7,1	2,7

Mol auf 1000 g H_2O; also abgesehen vom Cs annähernd von gleicher Größe.

Lebenslauf.

Ich, Anna Hamburger, jüdischer Konfession, Tochter des Kaufmanns Heinrich Hamburger und seiner verstorbenen Ehefrau Flora, geb. Baerwald, wurde zu Breslau am 5. Juni 1873 geboren. Von Ostern 1880 bis Ostern 1889 besuchte ich die städtische höhere Töchterschule „Augustaschule" zu Breslau und nahm dann einige Jahre als Hospitantin an den Fortbildungskursen der Zimpelschen Höheren Töchterschule teil.

Im Winter 1894/95 bildete ich mich im Frauenbildungsverein zu Breslau zur Buchhalterin aus und war von Oktober 1895 bis Januar 1900 als Buchhalterin tätig.

Seit Juni 1898 bereitete ich mich privatim zur Reifeprüfung vor, die ich am 27. September 1900 am Kgl. Realgymnasium zu Reichenbach in Schlesien bestand.

Seitdem studierte ich Chemie, Physik und Mathematik an der Universität Breslau, das Sommersemester 1903 verbrachte ich in Heidelberg.

Am 13. Januar 1903 bestand ich das Verbandsexamen, am 25. April 1906 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Baumgartner, Bredig, Curtius, Ebbinghaus, Kuno Fischer, Freudenthal, Herz, Hintze, Kneser, Königsberger, Kükenthal, Ladenburg, Landsberg, London, Lummer, Julius Meyer, O. E. Meyer, Milch, Neumann, Pockels, Rosanes, Sackur, Schäfer, Scholtz, Semrau, Stern, Sturm, Thode, Windelband.

Allen diesen Herren spreche ich hiermit meinen aufrichtigen Dank aus.